Eigenschaften u. Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität
zu Marburg a. d. Lahn

vorgelegt von

Emanuel Pfeil
aus Biedenkopf

Marburg a. d. Lahn 1938

Druck von Franz Fischer und Josef Brehler, Marburg

Als Dissertation angenommen am 2. März 1938.
Berichterstatter: Professor Dr. *Meerwein*
Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1938

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken an

Herrn Geheimrat Dr. Haeuser

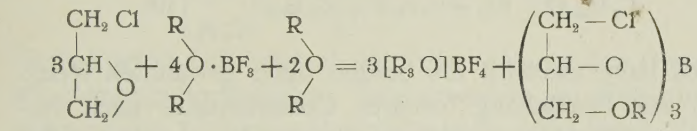
Frankfurt a. M.-Höchst

Digitized by the Internet Archive
in 2026

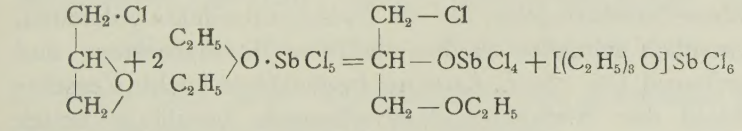
https://archive.org/details/IA41555610_0111

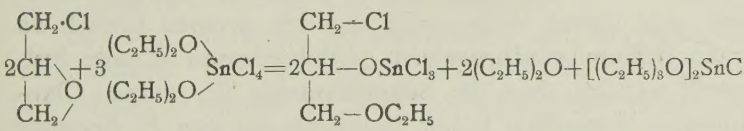
Eigenschaften und Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze.

Vor einiger Zeit wurden von *H. Meerwein* und Mitarbeitern[1]) bei der Einwirkung von Borfluoridätheraten auf Epichlorhydrin die lange vergeblich gesuchten tertiären Oxoniumsalze der Formel $[R_3O]X$ entdeckt. Die Reaktion verläuft nach folgender summarischer Gleichung:



Auf diesem Wege wurde das Triäthyl- und das Trimethyloxonium-borfluorid und später auch von *G. Willfang*[2]) in analoger Weise aus Antimonpentachlorid- und Zinntetrachlorid-ätheraten die entsprechenden Trimethyl- bezw. Triäthyloxoniumsalze der Antimon- und Zinn-chlorwasserstoffsäure erhalten. Hier verlaufen die Reaktionen in folgender Weise:





Das antimonchlorwasserstoffsaure Salz erwies sich als recht beständige Verbindung, während das stannichlorwasserstoffsaure Salz nicht in reinem Zustand erhalten wer-

---

1) *H. Meerwein* u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. 147, 257 (1937).
2) *G. Willfang*, Diss. Marburg 1937.

den konnte, da es sich kurz nach seiner Entstehung bereits in Chloräthyl und Zinntetrachloridätherat spaltet:

$$\left[C_2H_5O\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right]_2 SnCl_6 = \begin{matrix}(C_2H_5)_2O\\(C_2H_5)_2O\end{matrix}\!\!>SnCl_4 + 2\,C_2H_5Cl$$

Während sich Halogenalkyle auch unter extremen Bedingungen nicht an Aether unter Bildung tertiärer Oxoniumsalze addieren, gelang es *E. Kroning*[1]) zu zeigen, dass sich Aethylfluorid und Borfluorid-diäthylätherat, wenn auch langsam, zu dem bereits oben genannten Triäthyloxoniumborfluorid vereinigen:

$$(C_2H_5)_2O\cdots BF_3 + C_2H_5F = \left[C_2H_5O\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right]BF_4$$

Ich habe zunächst die beiden oben erwähnten Reaktionen zur Darstellung tertiärer Oxoniumsalze nach verschiedenen Richtungen hin erweitert und verbessert. Zunächst konnte ich zeigen, dass es nicht notwendig, ja nicht einmal zweckmässig ist, das Epichlorhydrin auf die ätherische Lösung des Borfluoridätherats in der Kälte einwirken zu lassen. Man erhält vielmehr wesentlich reinere Produkte, wenn die Reaktion zwischen den beiden Komponenten in siedendem Aether erfolgt. In diesem Falle disproportionieren sich die in Aether schwer löslichen Difluor-borsäure-ester, die als Zwischenprodukte entstehen, wesentlich schneller zu den neutralen Borsäureestern und Borfluorid. Die von *E. Kroning* beobachtete leichte Zersetzlichkeit der Trialkyl-oxoniumborfluoride beruht in erster Linie auf einem mehr oder minder grossen Gehalt an diesen Difluor-borsäureestern. Infolgedessen konnte festgestellt werden, dass die Schmelzpunkte der reinen Oxoniumsalze wesentlich höher liegen als sie von *E. Kroning* beobachtet wurden.

Sodann habe ich die von *E. Kroning* nur qualitativ beobachtete Bildung von Oxoniumsalzen durch Anlagerung von Alkylfluoriden an Borfluorid-ätherate genauer unter-

1) *E. Kroning*, Diss. Marburg 1936.

sucht. Bei der Einwirkung von Aethylfluorid auf Borfluorid-diäthylätherat beginnen sich, einige Wochen nach der Vereinigung der Komponenten, aus der zunächst homogenen Mischung Kristalle des Oxoniumsalzes abzuscheiden, deren Menge sich rasch vermehrt. Nach fünf Monaten wurde der Ansatz aufgearbeitet und lieferte das Triäthyloxonium-borfluorid in einer Ausbeute von 73% d. Th.

Sehr viel schneller addiert sich das Aethylfluorid an Borfluorid-dimethylätherat zum Dimethyl-äthyloxonium-borfluorid:

$$(CH_3)_2O \cdots BF_3 + C_2H_5F = \left[C_2H_5O\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right]BF_4$$

Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Dimethyl-äthyloxoniumborfluorids. Die Ausbeute an Oxoniumsalz betrug nach 14-tägiger Reaktionsdauer 46%, nach 70-tägiger 58% d. Th.

In ähnlicher Weise konnte an Borfluoriddimethyl-ätherat auch Methylfluorid unter Bildung des Trimethyl-oxoniumborfluorids angelagert werden:

$$(CH_3)_2O \cdots BF_3 + CH_3F = [(CH_3)_3O]BF_4$$

Ebenso bildet sich aus Borfluorid-diäthyl-ätherat und Methylfluorid das Diäthyl-methyl-oxonium-borfluorid:

$$(C_2H_5)_2O \cdots BF_3 + CH_3F = [(CH_3)(C_2H_5)_2O]BF_4$$

Es wurde nach einer Reaktionsdauer von 4 Monaten in einer Ausbeute von 46% d. Th. erhalten.

Bei dem Versuch, n-Propylfluorid mit Borfluorid-dimethylätherat zum Dimethyl-n-propyl-oxonium-borfluorid zu vereinigen, erhielt ich überraschenderweise reines Trimethyl-oxoniumborfluorid, dessen Bildung durch eine Folge von Additions- und Dissoziationsvorgängen im folgenden Sinne zu erklären ist:

$$C_3H_7F + (CH_3)_2O \cdot BF_3 = \left[C_3H_7O\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right]BF_4 \rightarrow \begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!O + CH_3F$$

$$(CH_3)_2O \cdots BF_3 + CH_3F = [(CH_3)_3O]BF_4$$

Eine ähnliche Reaktion wurde von *Schüller*[1]) bei der Bildung von Sulfoniumsalzen beobachtet. Es entsteht nämlich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dibenzylsulfid nicht, wie man erwarten sollte, das Dibenzylmethyl-sulfoniumjodid, sondern das Trimethyl-sulfonium-jodid.

Von den Aetheraten anderer Metall- bezw. Nichtmetallhaloide zeigt nach den bisherigen Ergebnissen nur noch das Antimonpentachlorid-ätherat die Fähigkeit, Halogenalkyl unter Bildung tertiärer Oxoniumsalze zu addieren. So entstand verhältnismässig leicht aus Antimonpentachloriddiäthylätherat und Chloräthyl das Triäthyl-oxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure, das aus dem anfangs homogenen Reaktionsgemisch in langen Nadeln auskristallisierte:

$$(C_2H_5)_2O \cdots SbCl_5 + C_2H_5Cl = \left[C_2H_5O\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right]SbCl_6$$

Versuche, Monochlormethyläther, Benzyl- und Acetylchlorid an Antimonpentachloridätherat zu addieren, schlugen fehl. Der Monochlormethyläther zerfällt unter dem Einfluß des Antimonpentachlorids in Formaldehyd und Methylchlorid. Das Benzylchlorid verharzt unter Salzsäureabspaltung. Das Acetylchlorid endlich, spaltet in bekannter Weise das Antimonpentachlorid-ätherat unter Bildung von Essigester und Aethylchlorid auf[2]).

Negativ verliefen auch die Versuche, Methylchlorid oder Monochlormethyläther an Bortrichloridätherat anzulagern. Ebensowenig addiert sich Aethylchlorid an Zinntetrachlorid-diäthylätherat. Schliesslich wurde auch versucht, Benzaldehyd-borfluorid mit Aethylfluorid zu vereinigen, gleichfalls ohne positives Ergebnis.

Die oben beschriebenen Additionen verlaufen nur unter Mitwirkung von äquimolekularen Mengen Borfluorid bezw. Antimonpentachlorid; Halogenalkyle allein addieren sich nicht an Aether. Man muss also annehmen, dass die grosse Bildungstendenz des BF_4- bezw. $SbCl_6$-Ions die oben beschriebenen Anlagerungen bedingt. In diesem Zusammen-

1) *Schüller*, B. **7**, 1274 (1874).

2) *H. Meerwein*, Journ. prakt. Chem. **134**, 51 (1932).

hange ist es von Interesse, dass von *de Boor* und *van Liempt*[1]) die Wärmetönung der Reaktion

$$(BF_3)_{Gas} + (F')_{Gas} = (FB'_4)_{Gas}$$

zu etwa 70 kcal bestimmt worden ist. Auf Grund theoretischer Ueberlegungen sind von *F. Garrick*[2]) die Bildungswärmen einer Reihe von Halogenosäureionen aus den Metall- bezw. Nichtmetallhalogeniden und den entsprechenden Halogenionen berechnet worden. In der folgenden Tabelle sind die für den vorliegenden Fall in Betracht kommenden Daten zusammengefasst.

Komplexion	BF_4'	BCl_4'	$AlCl_4'$	$SbCl_6'$	$SnCl_6''/_2$
Bildungswärme in kcal pr. Mol.	90	– 20	170	460	110

Die experimentellen Befunde stimmen mit den Berechnungen insofern gut überein, als das antimonchlorwasserstoffsaure Salz in der Tat das beständigste ist. Auch die etwas geringere Stabilität der borfluorwasserstoffsauren Salze gegenüber dem antimonchlorwasserstoffsauren Salz sowie die Nichtexistenz der Trialkyloxonium-borchloride lässt sich auf Grund der angegebenen Daten verstehen. Dagegen sollte man aus den berechneten Werten für die Trialkyloxoniumsalze der Stannichlorwasserstoffsäure eine weit grössere Beständigkeit erwarten, als sie experimentell gefunden wurde. Auch die auf Grund der grossen Bildungswärme des $AlCl_4$- und $SnCl_6$-Ions zu erwartende Anlagerung von Aethylchlorid an Aluminiumchlorid- bezw. Zinntetrachlorid-diäthylätherat konnte bisher nicht verwirklicht werden.

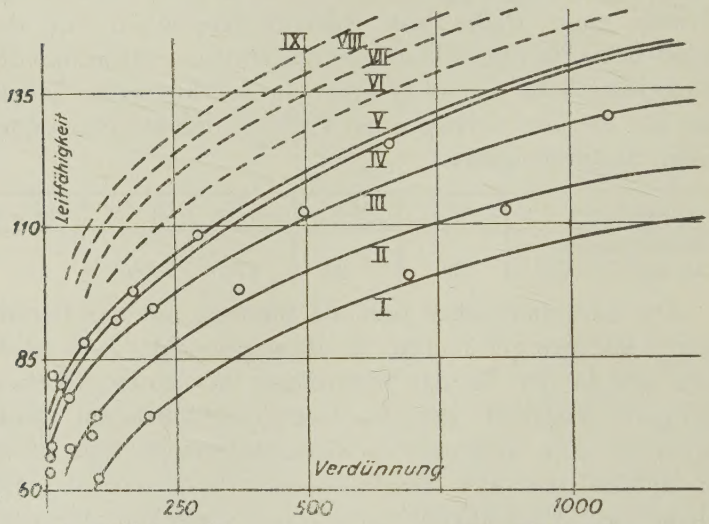
Um den Salzcharakter der Oxoniumsalze sicher zu stellen, und sie mit den quartären Ammonium- und tertiären Sulfoniumsalzen zu vergleichen, wurde die Aequivalentleitfähigkeit der auf der folgenden Tabelle aufgezählten Oxoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd gemessen.

Die gefundenen Werte sind in der folgenden Kurventafel zusammengestellt. Zum Vergleiche sind einige von

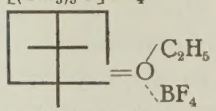
1) *de Boor* u. *van Liempt*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 130 (1927).
2) *F. Garrick*, Philos. Mag. (7) **14**, 914 (1932).

P. Walden[1]) gemessenen Werte der Aequivalentleitfähigkeit einiger quartärer Ammoniumsalze und des Trimethylsulfoniumjodids mit eingetragen.

Aequivalentleitfähigkeit tertiärer Oxoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd.

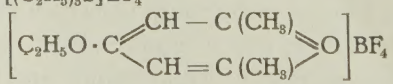


I. $[(CH_3)_3O]BF_4$

II. 

III. $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ / $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$

IV. $[(C_2H_5)_3S]BF_4$

V. 

VI. $[(CH_3)_3S]J$

VII. $[(CH_3)_4N]Cl$

VIII. $[(CH_3)_4N]J$

IX. $[(C_2H_5)_4N]J$

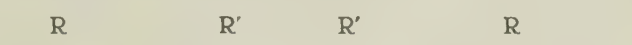
Die zunächst überraschende Tatsache, dass die Trimethyl-oxoniumsalze eine geringere Leitfähigkeit zeigen als die Triäthyl-oxoniumsalze, ist wahrscheinlich auf die verschiedene Solvatationsneigung der Ionen zurückzuführen. Wie man sieht, finden sich auch bei den quartären Ammoniumsalzen dieselben Verhältnisse wieder.

1) *P. Walden*, Ztschr. phys. Chem. **39**, 513 (1902).

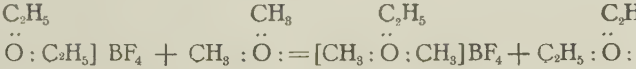
Die Trialkyloxoniumsalze sind durch die Leichtigkeit charakterisiert, mit der das Trialkyloxoniumion eine Alkylgruppe als positives Ion abspaltet und auf ein anderes Molekül überträgt, sofern dasselbe ein zur Aufnahme des Alkylions geeignetes unverbundenes Elektronenpaar besitzt. Eine derartige Umsetzung vollzieht sich z. B. zwischen den tertiären Oxoniumsalzen und Aethern ein Vorgang, der ganz allgemein folgendermaßen formuliert werden kann:

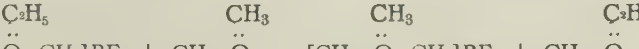
$$[R_3O]X + R'_2O = [R'_2RO]X + R_2O$$

oder in Gestalt von Elektronenformeln:



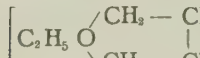
So erhält man bei Einwirkung von überschüssigem Dimethyläther auf Triäthyloxoniumborfluorid sehr glatt das Trimethyloxoniumborfluorid, das auf diese Weise leicht in reinem Zustand erhalten wird. Die Reaktion verläuft im Sinne folgenden Schemas:

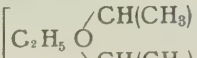


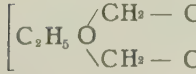


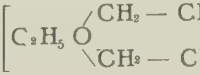
Die an sich natürlich umkehrbare Reaktion verläuft wegen der Schwerlöslichkeit des Trimethyloxoniumborfluorids praktisch in einer Richtung. Die Umsetzung ist bei Zimmertemperatur in 5 Tagen vollendet.

Durch Umsetzung der Trialkyloxonium-borfluoride bzw. hexachloroantimonate wurden auf dem gleichen Wege die folgenden Oxoniumsalze hergestellt:







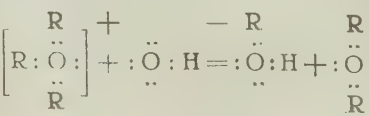


Dagegen gelang es nicht, eines der beiden Triäthyloxoniumsalze mit Di-isopropyläther, Cineol, Dibenzyläther oder Dianisyläther umzusetzen. Bei den beiden zuletztgenannten ist dieses negative Ergebnis zweifellos auf eine zu geringe Basizität der Aether zurückzuführen, beim Isopropyläther und beim Cineol muss man dagegen annehmen, dass sterische Einflüsse, d. h. also Platzmangel am Sauerstoffatom die Umsetzung mit dem Oxoniumsalz verhindern. Im Cineol ist der Aethersauerstoff mit zwei tertiären C-Atomen verbunden. Beim Isopropyläther stehen an der gleichen Stelle zwei sekundäre. Dass es sich in diesem Falle tatsächlich um sterische Einflüsse handelt, das geht besonders deutlich aus dem Vergleich des Di-isopropyläthers mit dem Dimethyltetramethylenoxyd hervor, das, wie schon oben erwähnt, im Gegensatz zum Di-isopropyläther mit dem Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat zu dem entsprechenden gemischten Oxoniumsalz umgesetzt werden konnte. Vergleicht man die Formel des Di-isopropyläthers und des Dimethyl-tetramethylenoxyds miteinander, so wird man den Unterschied der Reaktionsfähigkeit der beiden Aether darauf zurückzuführen haben, dass durch den Ringschluss die freie Beweglichkeit der Isopropylgruppen aufgehoben und damit der Herantritt einer dritten Alkylgruppe an das Sauerstoffatom erleichtert worden ist.

Die in Wasser leicht löslichen Trialkyloxoniumborfluoride werden beim Auflösen im Sinne folgender summarischer Gleichung gespalten:

$$[R_3O]BF_4 + H_2O = R_2O + ROH + HBF_4 .$$

Durch quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte wurde festgestellt, dass die Reaktion eindeutig in der angegebenen Weise verläuft. Man wird diese Hydrolyse wohl als eine Reaktion des Trialkyloxoniumions mit dem Wasser oder besser mit den Hydroxylionen des Wassers anzusehen haben:

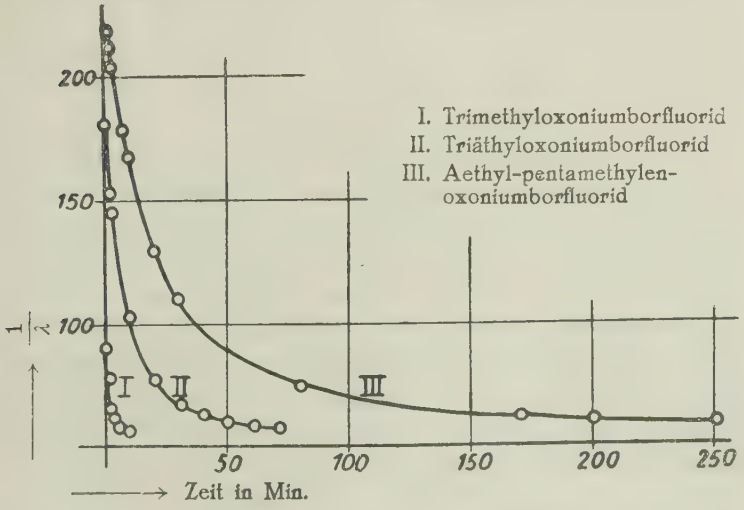


Die Umsetzung erfolgt nicht momentan; dadurch ist die Möglichkeit gegeben, den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse auf zwei Wegen messend zu verfolgen:

1) durch Bestimmung der Aenderung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen. Da im Verlauf der Hydrolyse das Oxoniumion durch das schneller wandernde Wasserstoffion ersetzt wird, muss die Leitfähigkeit mit fortschreitender Hydrolyse zunehmen, bis sie an deren Endpunkt einen konstanten Wert annimmt, nämlich den, der der Leitfähigkeit der entstandenen Borfluorwasserstoffsäure entspricht.

2) dadurch, dass man nach bestimmten Zeiten die Menge des noch vorhandenen Oxoniumsalzes durch Ausfällen des ausserordentlich schwer löslichen HgJ_3-Komplexes (siehe weiter unten), dessen Beständigkeit eine Wägung zulässt, bestimmt.

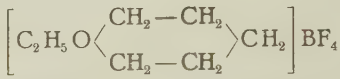
Hierbei zeigten die verschiedenen Oxoniumsalze ausserordentlich grosse Unterschiede. In der folgenden Kurventafel sind die auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Hydrolysengeschwindigkeiten einiger Oxoniumsalze zusammengestellt (Temp. 18°, Konzentration 0,0528 n).



Bemerkenswert ist die viel grössere Beständigkeit des Triäthyloxonium-borfluorids gegenüber dem Trimethyl-

oxoniumsalz. Man müsste danach erwarten, dass die aus Di-isopropyl-äther oder aus Di-tert.-butyl-äther entstehenden Oxoniumsalze eine noch grössere Beständigkeit besitzen. Leider sind diese Salze aus sterischen Gründen nicht darstellbar.

Eine weitere Verstärkung der Basizität des Sauerstoffs wird durch Ringschluss erreicht. Das Aethyl-pentamethylen-oxoniumborfluorid



ist erst nach 4 Stunden quantitativ aus der Lösung verschwunden.

Mit diesen durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Werten stimmen die durch Fällung der wässrigen Lösungen mit Natriumquecksilberjodid erhaltenen Ergebnisse gut überein. In der folgenden Tabelle sind die am Trimethyl-, Triäthyl- und Aethyl-pentamethylen-oxoniumsalz ermittelten Zerfallszeiten eingetragen (Temp. 18°, Konzentration 0,0528 n).

Oxoniumsalz	Zerfallszeit in Min.
Trimethyl-	8
Triäthyl-	80
Aethyl-pentamethylen-	220

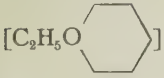
Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse liess darauf schliessen, dass das Trialkyloxoniumhydroxyd in wässriger Lösung eine Zeit lang beständig sein musste. Zur Feststellung der Beständigkeit der Trialkyloxoniumhydroxyds, d. h. der Alkylierungsgeschwindigkeit des Hydroxylions durch das Oxoniumion bei gleicher Konzentration, habe ich Triäthyloxonium-borfluorid in wässriger Lösung mit wechselnden Mengen Kalilauge versetzt, das entstandene Kaliumborfluorid abzentrifugiert, und den Leitfähigkeitsabfall der Lösung, bedingt durch die Umsetzung:

$$(R_3O)^+ + OH^- = R_2O + ROH$$

bestimmt. Man erhält so eine Kurve, die die Beständigkeit des Triäthyloxoniumions in Abhängigkeit von der Hydroxyl-

ionenkonzentration wiedergibt. Aus dieser lässt sich durch Extrapolation die Lebensdauer des Triäthyloxoniumhydroxyds bestimmen. Diese beträgt in 0,0526n-Lösung bei 22° etwa 47 Minuten. Das Ergebnis wurde durch Untersuchung der Ausfällbarkeit der Base mit Natriumquecksilberjodid (Beschreibung weiter unten) qualitativ bestätigt.

Da sich das Trialkyloxoniumion in wässriger Lösung nicht sofort mit dem Hydroxylion umsetzt, ist die Möglichkeit gegeben, schwer lösliche Oxoniumsalze aus Oxoniumborfluoriden durch doppelte Umsetzung herzustellen. Auf diesem Wege wurden die in der Tabelle zusammengefassten Oxoniumsalze hergestellt.

	$SbCl_6$	$AuCl_4$	$PtCl_6$	$SnCl_6$	HgJ_3	Bi_2J_7	Pikrat
$[(CH_3)_3O$	+	+	+		+	+	+
$[(CH_3)_2C_2H_5O]$		+					
$[(C_2H_5)_3O]$	+	+	+	+	+	+	+
		+			+		+

Ausserdem wurde qualitativ festgestellt, dass die Natriumsalze der Quecksilberchlorwasserstoffsäure und der Quecksilberbromwasserstoffsäure und der Cadmiumjodwasserstoffsäure mit den Oxoniumborfluoriden schwerlösliche aber unbeständige Niederschläge geben. Keine Fällungen entstanden mit Ueberchlorsäure und mit Zinnbromwasserstoffsäure. Beim Eintragen von Oxoniumborfluoriden in die wässrige Lösung von Reinecke-Salz wurde kein Oxoniumsalz, sondern der Ester der Reineckesäure erhalten.

Die Beständigkeit der so dargestellten Oxoniumsalze ist sehr verschieden. Als relativ beständig erwiesen sich die Oxoniumsalze der Gold- und Antimonchlorwasserstoffsäure. Sehr unbeständig sind die Salze der Wismut- und Cadmiumjodwasserstoffsäure, sowie der Quecksilberchlor- und -bromwasserstoffsäure. Diese zerfallen schon nach kurzer Zeit. Aus diesem Grunde konnten sie auch nur zum Teil in reiner Form erhalten werden. Eine Zwischen-

stellung nehmen die Salze der Quecksilberjodwasserstoff- sowie der Platin- und Zinnchlorwasserstoffsäure ein. Diese Salze lassen sich ohne Schwierigkeiten im reinen Zustand isolieren, zerfallen aber nach kurzer Zeit in Halogenalkyl und die Aetherate der Metall- bezw. Nichtmetallhaloide, die sich im Falle des Quecksilberjodids und Platinchlorids sofort weiter in die Aether und die Metallhaloide aufspalten.

Es konnte im Falle des quecksilberjodwasserstoffsauren Salzes gezeigt werden, dass auch in Gegenwart von Wasser der Zerfall ausschliesslich in der angegebenen Weise erfolgt.

Das Triäthyloxoniumpikrat, das beim Versetzen von Natriumpikratlösungen mit festem Oxoniumsalz in Form von gelben Nadeln erhalten wird, zerfällt rasch in Aethyläther und Pikrinsäureäthylester.

$$C_6H_2(NO_2)_3O[O(C_2H_5)_3] \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5 + (C_2H_5)_2O$$

Auch beim Eintragen von Dimethyl-äthyloxoniumborfluorid in eine Lösung von Dimitrobenzoesäure in etwas überschüssigem Alkali beobachtet man im ersten Augenblick das Auftreten eines unbeständigen Niederschlags, der jedoch sehr bald wieder in Lösung geht unter Abscheidung des Dinitrobenzoesäureesters.

Diesen thermischen Zerfall der Oxoniumsalze hat schon *E. Kroning*[1]) am Beispiel des Triäthyloxoniumborfluorids untersucht, das bei der trocknen Destillation in Borfluoriddiäthylätherat und Aethylfluorid zerfällt.

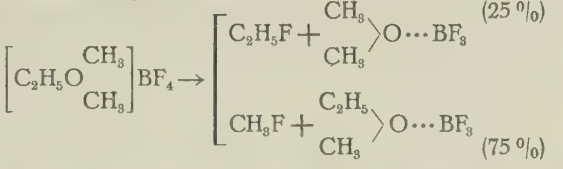
$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 \rightarrow (C_2H_5)_2O\cdots BF_3 + C_2H_5F$$

Ganz analog zerfallen auch, wie ich festgestellt habe, das Trimethyl- und das Dimethyläthyloxonium-borfluorid. Hierbei wurden aus dem Trimethyloxonium-borfluorid 88% d. Th. Borfluorid-dimethylätherat und 52% d. Th. Methylfluorid erhalten.

Das Dimethyläthyl-oxoniumborfluorid zerfällt beim Erhitzen nach beiden möglichen Richtungen, wobei der Zerfall

1) *E. Kroning* a. a. O.

in Methylfluorid und die Borfluoridverbindung des Methyl-äthyläthers überwiegt.



Dieser Zerfall entspricht demjenigen der Haloidsalze der gemischten quartären Ammoniumsalze, die eine Methylgruppe enthalten. In diesem Falle wird, wenigstens zur Hauptsache, die Methylpruppe als Halogenid abgespalten. Aus demselben Grunde liefert das Dimethyl-äthyloxoniumborfluorid bei der Umsetzung mit Dinitrobenzoesäure ein Gemisch von etwa 70% Methylester und 30% Aethylester. Diese Ergebnisse stehen in bester Uebereinstimmung mit der durch Messung der Hydrolysengeschwindigkeiten festgestellten grösseren Beständigkeit des Triäthyloxoniumions gegenüber dem Trimethyloxoniumion.

Genauer untersucht habe ich den Zerfall der folgenden Salze.

$[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6$ $[(C_2H_5)_3O]BiJ_4$
$[(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7$ $[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$

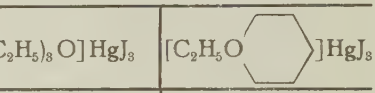
Das quecksilberjodwasserstoffsaure Salz zerfällt bei etwa 50° bereits innerhalb weniger Minuten in Quecksilberjodid, Aethyläther und Jodäthyl. Jodäthyl und Quecksilberjodid wurden quantitativ bestimmt.

Das BiJ_4-Salz geht schon bei 0° in das Bi_2J_7-Salz über, welches selbst wieder bei 50° in wenigen Minuten in Wismutjodid, Aether und Jodäthyl zerfällt. Die Zerfallsprodukte wurden quantitativ bestimmt.

Auch der Zerfall des zinnchlorwasserstoffsauren Salzes wurde untersucht. Das Aetherat ist jedoch in einem so hohen Masse flüchtig, dass auch nach Abgabe der berechneten Menge Chloräthyl keine völlige Gewichtskonstanz erreicht wird.

Auch auf einem etwas abweichenden Wege wurde die Beständigkeit einiger quecksilberjodwasserstoffsaurer Salze bestimmt. Die Untersuchung erfolgte in diesem Falle so, dass die ausgefällten Oxoniumsalze mit überschüssigem

Fällungsreagens, welches das entstehende Quecksilberjodid auflöst, bei Zimmertemperatur geschüttelt wurden. Die Zeiten, die der Niederschlag bis zu seinem vollständigen Verschwinden benötigte, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	$[(CH_3)_3O]HgJ_3$	$[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$	
Zeit in Minuten	0,3	360	2160

Bei einem Vergleich der auf Seite 13 beschriebenen Versuche beobachtet man eine vollständige Parallele zwischen der Geschwindigkeit der thermischen Spaltung der Oxoniumsalze und ihrem hydrolytischen Zerfall. Die Reihenfolge der Haftfestigkeit der Alkylionen ist in beiden Fällen die gleiche. Das kann nicht überraschen, da es sich bei der thermischen Spaltung um eine im Molekül verlaufende Alkylierung des Halogenions, bei der Hydrolyse um eine solche des Hydroxylions handelt.

Eine Alkylierung von Halogenionen kann natürlich auch in wässriger Lösung erfolgen, wobei allerdings immer mit der Konkurrenzreaktion der Alkylierung der Hydroxylionen zu rechnen ist. In einer wässrigen Lösung von Oxoniumsalz, die Halogenionen enthält, spielen sich folgende Reaktionen nebeneinander ab:

1. $[R_3O]^+ + OH^- = R_2O + ROH$
2. $[R_3O]^+ + Cl^- = R_2O + RCl$

Der Umfang der beiden Reaktionen lässt sich leicht durch Titration der bei der Reaktion 1 auftretenden Säure bestimmen. Zur Feststellung der Alkylierbarkeit der Halogenionen durch Oxoniumionen habe ich unter gleichen Bedingungen Triäthyloxoniumborfluorid in wässriger Lösung auf Kaliumfluorid, -chlorid, -bromid und -jodid einwirken lassen und nach Ablauf der Reaktion die entstandene Säure titrimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Konzentration an Oxoniumionen: 0,0526 n
Konzentration an Halogenionen: 0,1052 n. Temp. 19°.

Kaliumhalogenid	Ausbeute an Halogenalkyl	Ausbeute an Alkohol
KF	Spur	praktisch 100 %
KCl	12 %	88 %
KBr	23 %	77 %
KJ	53 %	47 %

Wie man sieht, nimmt die Alkylierungsgeschwindigkeit des Halogenions mit steigendem Atomgewicht oder, was für den vorliegenden Fall wesentlich massgebender ist, mit steigender Polarisierbarkeit des Anions stark zu. Die relativ grössere Beständigkeit der Trialkyloxoniumsalze der Halogenosäuren dürfte danach mit der geringen Polarisierbarkeit der komplexen Ionen zusammenhängen. Das gleiche gilt auch für die Diazoniumsalze, unter denen auch diejenigen mit komplexen Säuren eine besondere Beständigkeit besitzen; überhaupt besteht eine recht weitgehende Analogie zwischen Oxoniumsalzen und Diazoniumsalzen. Auch bei der Zersetzung der Diazoniumsalze in wässriger Lösung in Gegenwart von Halogenionen verläuft bekanntlich die Alkylierung von Hydroxylion und Halogenion d. h. die Bildung von Phenol und Halogenbenzol nebeneinander. Es nimmt auch hier die Neigung zur Bildung von Halogenbenzol mit steigender Deformierbarkeit des Halogenions zu.

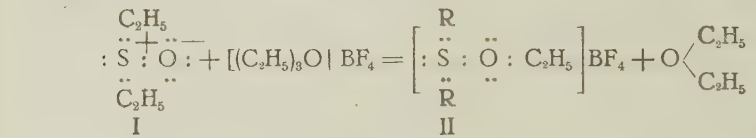
Wie schon *E. Kroning* gefunden hat, sind die tertiären Oxoniumsalze ausgezeichnete Alkylierungsmittel für Alkohole, Phenole und Säuren. Ich habe diese Versuche fortgesetzt und das Triäthyloxoniumborfluorid mit Diäthylsulfid, Diäthylsulfyoxyd, Trimethylaminoxyd, Harnstoff und Azetamid umgesetzt. Diäthylsulfid liefert mit Triäthyl-oxoniumborfluorid quantitativ das Triäthyl-sulfonium-borfluorid.

$$\left[\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!S\right] + \left[C_2H_5\,O\,\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right]BF_4 = \left[\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_2\end{matrix}\!\!>\!S\,C_2H_5\right]BF_4 + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!O$$

Dieses Salz gleicht in seinen Eigenschaften, seiner Löslichkeit in Methylenchlorid, flüssigem Schwefeldioxyd, seiner Unlöslichkeit in Aether und Dioxan dem entsprechenden

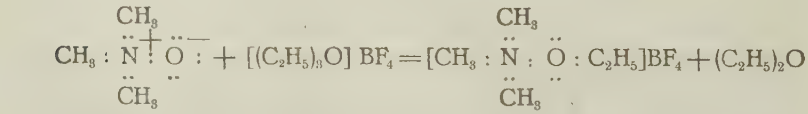
Oxoniumsalz. In Wasser löst es sich im Gegensatz dazu mit neutraler Reaktion, ein Zeichen dafür, dass das Triäthylsulfoniumion stabiler ist als das Oxoniumion. Das hat seinen Grund sicher in dem wesentlich geringeren Wirkungsradius des Sauerstoffatoms gegenüber dem Schwefelatom (1,36 Å gegen 1,60 Å).

Das Diäthylsulfoxyd setzt sich sowohl mit Triäthyloxoniumborfluorid als auch mit dem entsprechenden antimonchlorwasserstoffsauren Salz um, es gelang jedoch nur die borfluorwasserstoffsaure Verbindung rein zu erhalten. Das Diäthylsulfoxyd besitzt eine semipolare Bindung zwischen Schwefel und Sauerstoff bei der entsprechend Formel I der Schwefel positiv der Sauerstoff aber negativ geladen ist. Die Umsetzung zwischen dem Oxoniumsalz und dem Sulfoxyd ist demnach folgendermassen zu formulieren:



I II

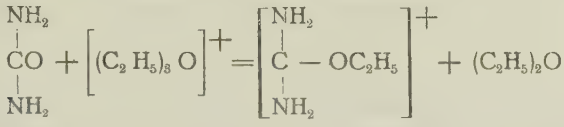
Das positive Aethylion geht an das negative Sauerstoffatom unter Bildung des Diäthyl-oxäthyl-sulfoniumborfluorids. In gleicher Weise setzt sich auch das Trimethylaminoxyd mit borfluorwasserstoffsaurem und antimon-chlorwasserstoffsaurem Triäthyl-oxoniumsalz zu Trimethyl-oxäthylammoniumsalzen um.



Allerdings gelang es nicht, die Salze in reinem Zustand zu erhalten, da nebenher unter Abspaltung von Halogenalkyl die Borfluorid- bezw. Antimonpentachlorid-Verbindungen des Trimethylaminoxyds entstanden, die sich durch Kristallisation nicht von den Hauptprodukten trennen liessen.

Der Harnstoff, der sich nicht mit Jodäthyl und nur schwer mit Dimethylsulfat alkylieren lässt, reagiert ausser-

ordentlich leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Triäthyloxoniumborfluorid unter Bildung des borfluorwasserstoffsauren O-Aethylisoharnstoffs.



Neben der Formulierung als Carbeniumsalz kommt auch eine solche als Oxonium- oder Ammoniumsalz in Frage.

In ähnlicher Weise scheinen sich auch andere Säureamide mit Oxoniumsalzen umzusetzen, doch sind die dahingehenden Versuche noch nicht abgeschlossen.

Dagegen liefert das Benzonitril mit Trimethyl-oxoniumborfluorid unter Abspaltung von Methylfluorid und Dimethyläther die Borfluoridverbindung des Benzonitrils.

Negativ verliefen die Versuche, die Oxoniumsalze mit Benzaldehyd, Piperonal, Vannillin oder Kohlensäureester umzusetzen.

Bei allen Umsetzungen reagieren die Oxoniumsalze in ganz gleichartiger Weise. Stets handelt es sich um eine Ablösung eines Alkylions vom Oxoniumion und Uebergang desselben an das ungebundene Elektronenpaar des Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatoms eines anderen Moleküls, unter Bildung neuer Oxonium-, Sulfonium- oder Ammoniumsalze. Diese leichte Ablösbarkeit eines Alkylions bedingt durch den kleinen Wirkungsradius des Sauerstoffatoms, beherrscht in charakteristischer Weise die Eigenschaften der tertiären Oxoniumsalze.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Darstellung einiger tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Fluor- bezw. Chloralkylen auf Borfluorid- bezw. Antimonpentachloridätherate beschrieben.
2. Es wurden tertiäre Oxoniumsalze durch Umsetzung von Triäthyloxoniumsalzen mit anderen Aethern hergestellt.
3. Der Salzcharakter der tertiären Oxoniumsalze wurde durch Bestimmung der Aequivalentleitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd bestätigt.
4. Durch Umsetzung von tertiären Oxoniumborfluoriden mit Halogenosalzen in wässeriger Lösung wurden in Wasser schwerlösliche tertiäre Oxoniumsalze hergestellt.
5. Die hydrolytische und thermische Spaltung der Oxoniumsalze und ihre Abhängigkeit von der Basizität der sie aufbauenden Aether wurde untersucht.
6. Es wurde die Einwirkung von Triäthyloxoniumborfluorid auf Diäthylsulfid, Diäthylsulfoxyd, Trimethylaminoxyd und Harnstoff näher untersucht und die hervorragende Eignung der Oxoniumsalze als Alkylierungsmittel festgestellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Triäthyloxonium-borfluorids aus Borfluorid-diäthylätherat und Epichlorhydrin.

$[(C_2H_5)_2O]BF_4$

Dieses, in den meisten Fällen verwendete Salz wurde nach der von *H. Meerwein* und *E. Kroning*[1]) angegebenen Vorschrift hergestellt, jedoch empfiehlt es sich, dieselbe wie folgt abzuändern: In einem Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler versehen ist, werden 19 g Borfluoriddiäthylätherat (1 Mol.) in 50 ccm Aether gelöst, mit 12,4 g Epichlorhydrin (1 Mol.) zur Reaktion gebracht. Das Zutropfen des Epichlorhydrins wird so geregelt, dass der Aether in stetem kräftigem Sieden erhalten wird. Wenn alles Epichlorhydrin zugegeben worden ist, — manchmal auch schon vorher —, beginnt sich das anfangs ölig Reaktionsprodukt unter spontanem Aufsieden des Aethers zu verfestigen. Man rührt dann noch eine Stunde lang und saugt nach 10 stündigem Stehen unter Ausschluss von Feuchtigkeit ab. Nach viermaligem Waschen mit je 30 ccm Aether wird im Vakuum getrocknet. Nach etwa 10 Minuten soll aller Aether verjagt sein und das zurückbleibende Salz nicht mehr an der Wandung des Kolbens kleben. Vorbedingung für das Gelingen ist peinlichster Ausschluss von Feuchtigkeit. Die Apparatur ist deshalb durch Erhitzen zu trocknen und bis zum Gebrauch in einen Exsikkator aufzubewahren. Der verwendete Aether ist über Natriumdraht aufzuheben, desgleichen das Epichlorhydrin sorgfältig über Calciumchlorid zu trocknen und zu destillieren. Feuchtes Epichlorhydrin hat stets zur Folge, dass das Oxoniumsalz nicht ganz trocken erhalten wird. Selbst Spuren von Wasser verzögern die Verfestigung des Primärproduktes erheblich.

1) *H. Meerwein* und Mitarb., Journ prakt. Chem. 147, 257 (1937).

Bei sauberem Arbeiten darf das Salz nicht wesentlich mehr als die angegebene Zeit zur Verfestigung benötigen. Ausbeute: 19 g = 100% d. Th. an Triäthyloxoniumborfluorid bezogen auf das angewandte Borfluorid-Aetherat.

Fluorbestimmung.

Das Fluor wurde anfangs nach der *Stark*'schen[1]) Methode durch Fällung als PbClF bestimmt, hierbei stellte es sich heraus, dass zwar die BF_3-Verbindungen durch $PbCl_2$ sehr rasch als PbClF gefällt werden, die BF_4-Salze dagegen ausserordentlich langsam und zum Teil 1—2-tägiges Stehen auf dem Wasserbad benötigten. Dieses Verhalten ist ein untrügliches Mittel zur Unterscheidung der BF_3- und BF_4-Verbindungen. Zur Analyse der BF_4-Salze wurde später die Fällung der Borfluorwasserstoffsäure mit Nitron nach der Vorschrift von *Lange*[2]) ausgeführt. Die Methode verlangt genaue Einhaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen führt dann aber sehr viel rascher und ebenso genau zum Ziel wie die Methode mit PbClF.

Darstellung von Oxoniumsalzen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Borfluorid- bezw. Antimonpentachloridätherate.

Trimethyloxonium-borfluorid aus Borfluorid-dimethylätherat und Methylfluorid.

$[(CH_3)_3O]BF_4$

11,4 g Borfluorid-dimethylätherat (1,7 Mol.) werden mit 2 g Methylfluorid (1 Mol.) in eine Bombe eingeschmolzen. Nach 3 Monaten haben sich weisse Kristalle abgeschieden, die unter Ausschluss von Feuchtigkeit abgesaugt und nach dem Waschen mit absolutem Aether im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 3,3 g = 38% d. Th.

Das Salz stimmt in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit dem von *H. Meerwein*[3]) beschriebenen überein. Der

1) *Stark*, Zeitschr. anorg. Chem. **70**, 173 (1911).
2) *Lange*, B. **59**, 2110 (1926).
3) *H. Meerwein*, Journ. prakt. Chem. **147**, 257 (1937).

Schmelzpunkt lag jedoch wesentlich höher, nämlich bei 148° u. Zers. Es war unlöslich in Methylenchlorid, Nitrobenzol und Chloroform und löste sich nur in flüssigem Schwefeldioxyd.

0,2216 g Subst.: 0,5997 g Nitron-BF_4
$(CH_3)_3O\,BF_4$ (147,8)
Ber.: F 51,4 Gef.: F 51,5

Anlagerung von Fluoräthyl an Borfluorid-dimethyläther.

Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid

$[(CH_3)_2\,(C_2H_5)\,O]\,BF_4$

In einem Bombenrohr wurden auf 16,8 g Dimethyl-ätherborfluorid (1 Mol.) unter Kühlung mit Aether-Kohlensäure 7,0 g Fluoräthyl (1 Mol.) kondensiert und das Rohr zugeschmolzen. Bei Zimmertemperatur ist das Reaktionsgemisch flüssig und homogen. Nach 2 Tagen war der Rohrinhalt zu einem Drittel, nach 3 Tagen zu zwei Drittel zu schönen, farnkrautähnlichen, farblosen Kristallen erstarrt. Nach 14 Tagen wurde die Bombe geöffnet und die Kristalle abgesaugt. Erhalten 11 g Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid = 46% d. Th.

0,2958 g Subst.: 1,8962 g PbClF.
$C_4H_{11}\,OBF_4$ (162,0)
Ber.: F 46,9 Gef.: F 46,6

Das Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorid zeigt die Löslichkeiten des Trimethyl-oxoniumborfluorids, d. h., es ist nur in flüssigem Schwefeldioxyd leicht löslich. Schmp im zugeschmolzenen Rohr 120—121° u. Zers.

Anlagerung von Fluormethyl an Borfluorid-diäthyläther.

Methyl-diäthyl-oxoniumborfluorid

$[(CH_3)\,(C_2H_5)_2O]\,BF_4$

Unter den bekannten Bedingungen werden 7 g (1 Mol.) Borfluorid-diäthyläther und 2 g Fluormethyl (1,2 Mol.) in eine Bombe eingeschmolzen. Nach 4 Monaten wurde das

Rohr geöffnet und der Inhalt nach dem Waschen mit Aethyläther im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,6 g = 52% d. Th.

Darstellung von Triäthyl-oxonium-borfluorid aus Borfluorid-diäthyläther und Aethylfluorid.

$[(C_2H_5)_3O]BF_4$

10 g Borfluorid-diäthylätherat (1 Mol.) und 3,4 g Aethylfluorid (1 Mol) werden in einem Bombenrohr eingeschmolzen und das Gemisch zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, später im Eisschrank stehengelassen [1]). Nach einigen Wochen beginnt die Ausscheidung des Triäthyloxoniumborfluorids, dessen Menge sich rasch vermehrt. Nach 5 Monaten wurde der Bombeninhalt aufgearbeitet und ergab 9,5 g Triäthyloxoniumborfluorid entsprechend 73% d. Th. Schmp. 91° bis 92° u. Zers.

0,2697 g Subst.: 1,4724 g PbClF.

$(C_2H_5)_3OBF_4$ (190)

Ber.: F 40,0 Gef.: F 39,6

Das so gewonnene Oxoniumsalz ist reiner und daher auch wesentlich haltbarer als das aus Epichlorhydrin und Borfluoridätherat gewonnene Produkt.

Einwirkung von Propylfluorid auf Borfluorid-dimethyläther.

In ein Bombenrohr werden unter Kühlung mit Aetherkohlensäure 3,5 g Borfluorid-dimethyläther (1 Mol.) und 2 g Propylfluorid [2]) (1,2 Mol.) eingeschmolzen. Nach etwa 14 Tagen begann die Abscheidung eines undeutlich kristallinen Salzes, dessen Menge in $3^1/_2$ Monaten nicht mehr zunahm. Beim Aufarbeiten des Bombeninhalts wurden 0,4 g eines weissen Salzes erhalten, das sich durch seine Eigenschaften und seine Analyse als Trimethyloxoniumborfluorid erwies.

0,0984 g Subst.: 0,6986 g PbClF.

$(CH_3)_3OBF_4$ (147,8) $(CH_3)_2(C_3H_7)OBF_4$ (176)

Ber.: F 51,4 Gef.: F 51,5 Ber.: F 43,2

1) Der Versuch wurde bereits von *E. Kroning* (a. a. O.) angesetzt, aber von ihm nicht aufgearbeitet.

2) Durch Erhitzen einer Mischung von propylschwefelsaurem Kalium und Kaliumfluorid hergestellt.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Salz durch Fällung mit wässriger Goldchlorwasserstoffsäure (s. unt.) in das goldchlorwasserstoffsaure Trimethyl-oxoniumsalz $[(CH_3)_3O]AuCl_4$ übergeführt. Schmp. 133°; Mischschmp. mit reinem Trimethyloxoniumgoldchlorid 133°.

Zur Analyse wurde das Salz, das aus wässriger Lösung gefällt worden war, nach dem Waschen mit Alkohol und Aether im Hochvakuum getrocknet.

53,86 mg Subst.: 26,57 mg Au.

$(CH_3)_3OAuCl_4$ (400) Ber.: Au 49,3 Gef.: Au 49,3

$(CH_3)_2(C_3H_7)OAuCl_4$ (428) Ber.: Au 46,0

Anlagerung von Chloräthyl an Antimonpentachlorid-diäthyläther.

Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat.

$[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$

16,75 g Antimonpentachloridätherat (1 Mol.), das aus den Komponenten durch direkte Vereinigung bei —80° hergestellt worden war, Schmp. 88° [1]), werden in einem Bombenrohr unter Kühlung mit Aetherkohlensäure in 21,9 g käuflichem Aethylchlorid (7 Mol.) gelöst. Nach dem Zuschmelzen wird die Bombe auf Zimmertemperatur gebracht, wobei etwa noch ungelöstes Aetherat vollständig in Lösung geht. Nach einer Woche beginnen sich aus der bräunlich gefärbten, aber klaren Lösung prächtige Kristallnadeln abzuscheiden. Nach 14 Tagen wurde die Bombe geöffnet, wobei es sich als notwendig erwies, das Rohr umgekehrt in die Kältemischung zu stellen, um eine Verunreinigung des Oxoniumsalzes durch ausfallendes Aetherat zu verhindern. Das etwas braun gefärbte Salz konnte durch Waschen mit Chloräthyl rein weiss erhalten werden. Ausbeute: 2,1 g v. Schmp. 135° u. Zers. Für das aus Antimonpentachlorid-ätherat und Epichlorhydrin hergestellte

1) Das nach den Angaben von *Maier-Häser* (Diss. Marb. 1932) in Chloroformlösung hergestellte Antimonpentachloridätherat zeigte wechselnde Schmelzpunkte von 120° bis 150° und enthielt sehr fest gebundenes Chloroform, sodass daraus kein reines Antimonpentachlorid-ätherat gewonnen werden konnte.

Triäthyloxonium-chloroantimoniat fand *G. Willfang*[1]) den Schmp. 138°. Zur Analyse wurde der Gehalt an Antimon auf jodometrischem Wege bestimmt[2]).

0,3763 Subst.: 17,13 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
$C_6H_{15}OSbCl_6$ (437,5)
Ber.: Sb 27,8 Gef.: Sb 27,7

Darstellung von Oxoniumsalzen durch Umsetzung mit anderen Aethern.

Darstellung von Trimethyl-oxoniumborfluorid aus Triäthyl-oxoniumborfluorid und Dimethyläther.

Wie schon *E. Kroning*[3]) beobachtet hat, erhält man durch Umsetzung von Borfluorid-dimethylätherat mit Epichlorhydrin in einer Lösung von Methyläther kein reines Trimethyl-oxoniumborfluorid. Seine Präparate wiesen einen Fluorgehalt von 40—49% auf statt 51,6%. Ausserdem erwies sich das Präparat noch chlorhaltig. Ein von mir bei —80° durchgeführter Versuch ergab nach 2 Stunden Reaktionsdauer ein Salz, das 12,9% Chlor aufwies. Eine Reinigung des Produktes ist schwierig. Dagegen gelangt man sehr leicht zu einem reinen Trimethyl-oxoniumborfluorid durch Umsetzung des Triäthyl-oxoniumborfluorids mit Dimethyläther. Diese Umsetzung führt erheblich schneller zum Ziel als die Anlagerung von Methylfluorid an Borfluorid-dimethyläther und liefert das Salz in derselben Reinheit.

In einem Bombenrohr werden 9,5 g Triäthyl-oxoniumborfluorid (1 Mol.) in 30 ccm Methylenchlorid gelöst und unter Kühlung mit Aether-Kohlensäure 4,5 g = 2,4 Mol. Dimethyläther eingeleitet. Der verwendete Dimethyläther wurde aus seiner Lösung in conc. Schwefelsäure durch Zutropfenlassen von Wasser entwickelt. Nach dem Waschen mit Bromwasser und Natronlauge wurde er durch Ueberleiten über festes Natriumhydroxyd und Kalziumchlorid getrocknet. Beim Zugeben des Aethers scheiden sich

1) *G. Willfang* a. a. O.
2) *D. M. Kolthoff*, Massanalyse II S. 393 (1928).
3) *E. Kroning* a. a. O.

prächtige Kristallnadeln, vermutlich Triäthyl-oxoniumborfluorid aus. Durch Zugabe von wenig Methylenchlorid bringt man diese wieder in Lösung. Schon wenige Stunden, nachdem die Bombe auf Zimmertemperatur gebracht worden ist, scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung die Kristalle des Trimethyl-oxoniumborfluorids aus. Nach 5 Tagen wurde die Bombe geöffnet, das ausgeschiedene Salz mit absolutem Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es hinterbleiben 6,8 g = 92% d. Th. an reinem Trimethyl-oxoniumborfluorid. Schmp. 143°.

0,2668 g Subst.: 0,7232 g Nitron-BF_4

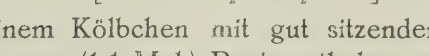
$(CH_3)_3OBF_4$ (147,8)

Ber.: F 51,4 Gef.: F 51,4

Um den Reinheitsgrad des Oxoniumsalzes zu prüfen, wurde nach *H. Meerwein* und Mitarbeitern[1]) eine Veresterung von 3,5-Dinitrobenzoesäure durchgeführt. Der rohe Ester schmolz ohne weitere Reinigung bei 108°. In der Literatur wird der Schmelzpunkt des Dinitrobenzoesäure-methylesters zu 109° bezw. 112° angegeben.

Umsetzung von Triäthyl-oxoniumborfluorid mit Pentamethylenoxyd[2]).

Aethyl-pentamethylen-oxoniumborfluorid.



In einem Kölbchen mit gut sitzendem Schliffstopfen werden 4 ccm (1,1 Mol.) Pentamethylenoxyd zu 7,2 g Triäthyl-oxoniumborfluorid gefügt. Der Kolben wird sofort verschlossen und der Schliff mit Kollodium gedichtet. Etwa nach 1—2 Stunden ist die anfangs breiige Mischung flüssig geworden und hat sich in zwei Schichten geteilt. Am nächsten Tag kühlt man mit Kältemischung ab, wobei die untere Schicht strahlig kristallin erstarrt. Man saugt den gebildeten Aethyläther zusammen mit dem überschüssigen Pentamethylenoxyd im Vakuum ab. Eine genaue Bestimmung

1) *H. Meerwein* u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. 147, 279 (1937).

2) Hergestellt nach *Clark*, Journ. chem. Soc. London 101, 1802.

der Menge des in Freiheit gesetzten Aethers gelingt nicht, da er vom beigemischten Pentamethylenoxyd durch Destillation nicht getrennt werden kann. Der Rückstand ist eine halbfeste, gelblich-weisse Masse, die auf ausgeglühten Tonscherben im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Ausbeute: 4 g = 52% d. Th. an getrocknetem Salz.

0,2434 g Subst.: 0,4751 g Nitron-BF_4.

$C_7H_{15}OBF_4$ (201,8)

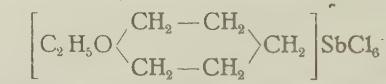
Ber.: F 37,6 Gef.: 37,1

Das Aethyl-pentamethylen-oxoniumborfluorid ist ein rein weisses, trockenes Salz, das im zugeschmolzenen Röhrchen bei 45° schmilzt. Es ist löslich in Methylenchlorid, Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd. Ueber Phosphorpentoxyd im Vakuum ist es einige Zeit unzersetzt haltbar, an der Luft zieht es fast momentan Wasser an und zerfliesst nach kurzer Zeit.

Eine Umsetzung des Trimethyl-oxoniumborfluorids mit Pentamethylenoxyd führt wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes nicht zum Ziel. Eine Reaktion wurde überhaupt nicht beobachtet.

Einwirkung von Triäthyloxonium-chloroantimoniat auf Pentamethylenoxyd.

Aethyl-pentamethylenoxonium-chloroantimoniat.



In gleicher Weise wie bei dem borfluorwasserstoffsauren Salz beschrieben worden ist, werden 3,75 g Triäthyl-oxoniumchloroantimoniat (1 Mol.) mit 3,5 g Pentamethylenoxyd (5,8 Mol.) umgesetzt. Sehr bald wird die Mischung flüssig, um nach etwa 2 Stunden von selbst wieder kristallin zu erstarren. Nachdem die flüchtigen Anteile im Vakuum abgesaugt worden waren, blieben 3,75 g einer leicht bläulichen Substanz zurück. Ausbeute: 97% d. Th.

0,2481 g Subst.: 11,25 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$

0,1021 g Subst.: 12,9 ccm 0,1 n $Na_2S_2O_3$

$C_7H_{15}OSbCl_6$ (449,5)

Ber.: Sb 27,1 C_2H_5 6,45 Gef.: Sb 27,6 C_2H_5 6,1

Eine fraktionierte Destillation des flüchtigen Anteiles, der durch Aetherkohlensäure kondensiert worden war, ergab 0,5 ccm Destillat vom Kp. 35° bis 80°.

Das auf diese Weise erhaltene Aethyl-pentamethylen-oxonium-chloroantimoniat stellt farblose, perlmutterglänzende Blättchen dar. Es zeigt, aus Methylenchlorid umkristallisiert, den Schmp. 154° bis 155° u. Zers. In seiner Löslichkeit gleicht es dem von *G. Willfang*[1]) dargestellten Triäthyl-oxonium-chloroantimoniat, nur ist es etwas schwerer löslich als dieses.

Einwirkung von Dimethyltetramethylenoxyd[2]) auf Triäthyloxonium-chloroantimoniat.

Aethyl-dimethyltetramethylen-oxonium-chloroantimoniat.

$$\left[C_2H_5O\begin{array}{l}\diagup CH(CH_3)-CH_2\\ \diagdown CH(CH_3)\quad\ \ CH_2\end{array}\right]SbCl_6$$

3,85 g des Triäthyloxonium-chloroantimoniats (1 Mol.) werden unter Feuchtigkeitsausschluss mit 3 ccm Dimethyltetramethylenoxyd (2,85 Mol.) versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach wenigen Stunden ist der flüssig gewordene Ansatz wieder fest. Das überschüssige Dimethyltetramethylenoxyd wurde zusammen mit dem gebildeten Diäthyläther durch Evakuieren entfernt. Zurück bleibt das leicht bräunlich gefärbte Dimethyl-tetramethylenoxoniumsalz. Es löst sich leichter in Methylenchlorid und Aethylenchlorid als das Triäthyloxoniumsalz, sonst weicht es bezüglich der Löslichkeit nicht von diesem ab. Seine Kristallisationsneigung ist geringer, als die der aliphatischen Verbindung. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei den aus Pentamethylenoxyd und Tetramethylenoxyd erhaltenen Oxoniumsalzen. Durch Auflösen in Methylenchlorid und Abkühlen

---

1) *G. Willfang* a. a. O.

2) Das Dimethyltetramethylenoxyd wurde durch katal. Hydrierung von Acetonylaceton nach *Sabatier* und *Mailhe* (Compt. rend. Acad. Scienc. 144, 1089) mittels Nickelkatalysator hergestellt. Das Acetonylaceton selbst wurde durch Aufspaltung von Dimethylfuran (Hiag) nach *F. Dietrich* und *Paal* (B. 20, 1086) bereitet.

auf —80° kann man das Salz in farblosen kurzen Prismen vom Schmp. 142° (unter Zersetzung) erhalten.

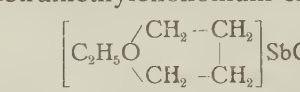
0,1853 g Subst.: 7,95 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
Aethoxyl-Bestimmung nach Vieböck
0,1289 g Subst.: 16,9 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,0986 g Subst.: 15,2 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$

$C_8H_{17}OSbCl_6$ (463,5)	$C_6H_{15}OSbCl_6$ (437,5)
Ber.: Sb 26,2 C_2H_5 6,2	Ber.: C_2H_5 19,7
Gef.: Sb 26,1 C_2H_5 6,3, 7,4	

Die Aethoxylbestimmung ergab schwankende Werte, da je nach der Versuchsdauer etwas von dem aus Dimethyltetramethylenoxyd gebildeten 2,5 Dijodhexan mit in die Absorptionsgefässe gelangte.

Einwirkung von Tetramethylenoxyd auf Triäthyl-oxoniumchloroantimoniat.

Aethyl-tetramethylenoxonium-chloroantimoniat.



5,4 g frisch kristallisiertes Triäthyl-oxoniumchloroantimoniat werden mit 1,5 ccm Tetramethylenoxyd[1]) versetzt. In kurzer Zeit ist der zunächst sich verflüssigende Ansatz fest geworden. Der gebildete Diäthyläther wurde im Vakuum abdestilliert und mit Aether-Kohlensäure kondensiert, erhalten wurden 1,5 ccm Destillat, von dem 0,4 g bis 45° übergingen, gleich 43% d. Th. an Diäthyläther. Das zurückbleibende Aethyl-tetramethylen-oxonium-chloroantimoniat (6,2 g) bildet eine bläuliche, leicht feuchte Substanz. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Triäthyl-oxoniumchloroantimoniat, ist im allgemeinen aber leichter löslich. Zur Reinigung wurde es in Methylenchlorid gelöst, und mit Trichloräthylen, in dem es sehr schwer löslich ist, wieder ausgefällt. So erhält man farblose, ausgefranzte Blättchen vom Schmp. 132° u. Zers.

0,1798 g Subst.: 8,28 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
$C_6H_{13}OSbCl_6$ (435,5)
Ber.: Sb 28,0 Gef.: Sb 28,3

1) Das Tetramethylenoxyd wurde durch katalytische Hydrierung von Furan nach Organic Syntheses 16, S. 77 hergestellt.

Da durch Analyse eine Unterscheidung des Aethyltetramethylenoxonium- und des Triäthyl-oxoniumchloroantimoniats nicht möglich war, wurden 3,33 g des oben hergestellten Salzes mit 30 ccm 2n Salzsäure, die etwas Seignette-Salz enthielt, zersetzt. Die gesamte Lösung wurde auf dem Wasserbad bei 95° destilliert, wobei 0,45 g Tetramethylenoxyd vom Kp. 64° bis 66° übergingen. Ausbeute 82% d. Th.

Bestimmung der Aequivalentleitfähigkeit einiger Oxoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd.

Um die Salznatur der Oxoniumsalze zu beweisen, wurden Leitfähigkeitsmessungen derselben in flüssigem Schwefeldioxyd ausgeführt. Die verwendete Apparatur war die von *Straus*[1]) angegebene.

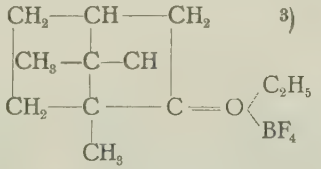
Sämtliche Messungen wurden bei 0° ausgeführt. Das verwendete Schwefeldioxyd wurde nach den Angaben von *P. Walden*[2]) über Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Destillation gereinigt. Seine Eigenleitfähigkeit war, abgesehen von einem Falle, von der Grössenordnung 10^{-6} und wurde daher bei der Berechnung der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen aufgezeichnet.

Triäthyloxonium-borfluorid.

Ein Mol in l.	5,25	10,5	22,5	47,5	95,0	223	497
Aequ. Leitf.	63,6	65,8	67,0	77,4	80,0	94,0	112

Triäthyloxonium-chloroantimoniat.

Ein Mol in l.	7,85	20,6	54,0	125	280	644	1830
Aequ. Leitf.	63,9	67,3	73,9	83,4	94	108	148



3)

1) *Straus*, Journ. prakt. Chem. **103**, 37 (1922).
2) *P. Walden*, Ztschr. phys. Chem. **39**, 513 (1902).
3) *H. Meerwein* u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. **147**, 284 (1937).

Ein Mol. in l.	28,6	69,1	152	371	876	1520
Aequ. Leitf.	79,3	90,5	93,9	97,6	112	121

γ-Aethoxy-α, α'-dimethylpyrylium-borfluorid [1]).

Ein Mol. in l.	14,9	33,9	76,8	169	392	882	1630
Aequ. Leitf.	75	82	87	98	116	132	143

Trimethyloxonium-borfluorid.

Ein Mol. in l.	20,4	50,0	100	197	688
Aequ. Leitf.	43,0	54,1	62,0	74,1	100,2

Triäthylsulfonium-borfluorid.

Ein Mol. in l.	10,5	24,8	59,1	136	292	661	1550
Aequ. Leitf.	65,9	71,9	80,2	92,3	107	124	141

Darstellung von in Wasser schwerlöslichen Oxoniumsalzen durch Umsetzung der Oxonium-borfluoride mit Halogenosalzen in wässriger Lösung.

Salze der Goldchlorwasserstoffsäure.

Trimethyl-oxonium-chloroaurat.

$[(CH_3)_3O]AuCl_4$

Beim Eintragen von festem Trimethyloxoniumborfluorid in 10%ige wässrige Goldchlorwasserstoffsäure fällt das oben genannte Salz in Form farnkrautartiger Kriställchen aus. Es finden sich häufig Kreuze. Das Salz ist löslich in Acetonitril, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Alkohol-Aether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet zeigt es einen Schmp. von 133° u. Zers. Zur Analyse wurde das wie oben hergestellte Salz verwendet.

260,11 mg: 127,43 mg Au

$C_3H_9OAuCl_4$ (400)

Ber.: Au 49,3 Gef.: Au 49,0

Triäthyloxonium-chloroaurat.

$[(C_2H_5)_3O]\ AuCl_4$

Versetzt man eine 10%ige wässerige Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit festem Oxoniumsalz, so fällt das oben genannte Salz in gelblichen Nadeln aus. Es wird abgesogen, mit Alkohol-Aether gewaschen und im Vakuum

1) *H. Meerwein* u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. **147**, 282 (1937).

getrocknet. Löst man es in Resorcindimethyläther und fällt mit überschüssigem Aethyläther wieder aus, so erhält man es in Form grünstichiger Blättchen.

Beim Stehen mit der Mutterlauge zersetzen sich die Kristalle bald. In trocknem Zustand jedoch konnte eine Probe im zugeschmolzenen Rohr 3 Wochen lang unzersetzt aufgehoben werden. Zur Reinigung löst man das Salz in Methylenchlorid auf und fällt es mit Aether wieder aus. So gereinigt, färbt es sich bei 90° dunkel und schmilzt bei 92° u. Zers.

0,2010 g Subst.: 18,0 ccm 0,1n $AgNO_3$-Lsg.
197,10 mg Subst.: 87,80 mg Au.
$C_6H_{15}OAuCl_4$ (442,0)
Ber.: Cl 32,1 Ber.: Au 44,6
Gef.: Cl 31,5 Gef.: Au 44,5

Aus Resorcindimethyläther gefällt:

50,26 mg Subst.: 12,58 mg Au
Gef.: 44,9 Au

Aethyl-pentamethylen-oxonium-chloroaurat.

$$\left[C_2H_5O\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle CH_2\right]AuCl_4$$

Das oben genannte Salz fällt beim Versetzen wässeriger 10%iger Goldchlorwasserstoffsäure mit festem Aethyl-pentamethylenoxonium-borfluorid aus. Es stellt ein mikrokristallines Pulver dar, das wie oben beschrieben, isoliert und getrocknet wurde.

96,22 mg Subst.: 41,88 mg Au
$(C_7H_{15}O)AuCl_4$ (454)
Ber.: Au 43,4 Gef.: Au 43,5

Dimethyl-äthyl-oxoniumchloroaurat.

$[(C_2H_5)(CH_3)_2O]AuCl_4$

Auch dieses Salz wurde in gleicher Weise durch Eintragen des festen borfluorwasserstoffsauren Salzes in eine wässerige Goldchlorwasserstoffsäure hergestellt. Gelbe Nadeln. Es ist löslich in Acetonitril, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Umsetzung von Triäthyl-oxonium borfluorid mit wässeriger Platin-chlorwasserstoffsäure.

$[(C_2H_5)_3O]_2PtCl_6$

Obiges Salz fällt beim Eintragen von festem Oxoniumsalz in wässerige 10%ige Platinchlorwasserstoffsäure aus. Orangegelbe Nadeln. Es zersetzt sich oberhalb 120°. In Wasser und Acetonitril ist es ziemlich leicht löslich; es löst sich dagegen nicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Methylenchlorid und Nitrobenzol. Der Niederschlag ist in Berührung mit der Fällungslösung nicht haltbar.

Das Salz wird abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen. Nach dem darauffolgenden Trocknen im Vakuum zeigt es nach etwa 2 Stunden konstantes Gewicht und muss dann sofort analysiert werden. Seine Haltbarkeit ist auch im getrockneten Zustand nicht sehr gross. In wässeriger Lösung ist es eine kurze Zeit stabil, so dass es daraus wieder mit Alkohol gefällt werden kann,

48,68 mg Subst.: 15,45 mg Pt

$(C_{12}H_5O_2)PtCl_6$

Ber.: Pt 31,8 Gef.: Pt 31,7

Aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

61,36 mg Subst.: 19,36 mg Pt

Gef.: Pt 31,6

Qualitativ konnte festgestellt werden, dass auch Dimethyläthyl-oxoniumborfluorid mit wässeriger Platinchlorwasserstoffsäure eine Fällung des entsprechenden Oxoniumsalzes lieferte.

Umsetzung von Triäthyloxoniumborfluorid mit einer wässrigen Lösung von Natriumchloroantimoniat.

Triäthyloxonium-chloroantimoniat.

50 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung werden mit 1 ccm Antimonpentachlorid versetzt und vom Niederschlag abfiltriert. Darauf versetzt man mit Oxoniumsalz in kleinen Portionen solange noch ein Niederschlag auftritt. Die Fällung wird auf eine Glassinternutsche abgesaugt und zuerst mit

Kochsalzlösung, darauf mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,1615 g Subst.: 22,04 ccm 0,1 n $AgNO_3$
Ber.: Cl 48,6 Gef.: Cl 48,4

Aus Methylenchlorid kristallisiert das Salz in langen Nadeln vom Schmp. 135° u. Zers. Von *G. Willfang*[1]) wurde der Schmp. 138° beobachtet.

Darstellung des Triäthyloxonium-chlorostannats.
$[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6$

In 50 ccm gesättigter Kochsalzlösung werden 5 g Zinntetrachloridhydrat gelöst und so lange mit Triäthyloxoniumborfluorid in kleinen Portionen versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dann wird sofort abgesaugt und mit Wasser, zuletzt mit Alkohol und Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein weisses Salz, das in Alkohol, Aether, Methylenchlorid, Acetonitril und Nitrobenzol unlöslich ist. Nur in flüssigem Schwefeldioxyd löst es sich leicht auf.

0,2069 g Subst.: 23,2 ccm 0,1 n $AgNO_3$-Lsg.
0,4445 g Subst.: 9,7 ccm 0,1 n Jodlösung.
$(C_{12}H_{30}O_2)SnCl_6$ (537,4)
Ber.: Cl 39,6, Sn 22,1 Gef.: Cl 39,8, Sn 22,1

Man kann das Salz in prächtigen Nadeln kristallisiert erhalten, wenn man es unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd löst und langsam Aether zutropfen lässt. Das Salz hat keinen definierten Schmelzpunkt, da es sich beim Erhitzen schon bei 50° bis 60° in Chloräthyl und Zinntetrachloridätherat spaltet (vgl. unten).

Umsetzung von Triäthyloxonium-borfluorid mit Natriumwismutjodid.
$[(C_2H_5)_3O]\,Bi_2J_7$

23,6 g Wismutnitrat werden mit wenig Wasser angerührt und so lange mit festem Natriumjodid versetzt, bis das zuerst ausfallende Wismutjodid wieder in Lösung gegangen ist. Dann wird auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert.

1) *G. Willfang* a. a. O.

10 g Triäthyloxoniumborfluorid werden in 3 ccm eiskaltem Wasser gelöst und sofort tropfenweise mit obigem Reagens versetzt, solange noch eine Fällung eintritt. Der zuerst auftretende ziegelrote Niederschlag färbt sich bald über eine braune Zwischenstufe schön dunkelrot. Er wird abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag fein kristallin.

0,1561 g Subst.: 0,5150 g Wismutchromirhodanid.
0,4827 g Subst.: 22,4 ccm 0,1 n $AgNO_3$-Lsg.

$C_6H_{15}OBi_2J_7$ (1409)

Ber.: Bi 29,6 J 63,0 Gef.: Bi 27,2 J 58,9

Bi : J = 2 : 7,08

In der Kälte zersetzt sich das Salz langsam unter Abspaltung von Jodäthyl. Bei höheren Temperaturen geht dieser Zerfall glatt vor sich und kann zur Analyse verwendet werden.

0,4223 g des obigen Salzes werden bei ca. 60° im *Vieböck*'schen Apparat zur Methoxylbestimmung thermisch zerlegt.

0,4223 g Subst.: 22,0 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lsg.
Ber.: C_2H_5J 11,3 Gef.: C_2H_5J 13,5

Beim Arbeiten in der Kälte gelingt es auch das Oxoniumsalz der Säure $HBiJ_4$ zu erhalten. 10 ccm der oben hergestellten Natriumwismutjodid-Lösung werden mit Alkohol bis zur auftretenden Trübung versetzt, in einer Kältemischung gekühlt und das sich ausscheidende Natriumwismutjodid abfiltriert. Das klare Filtrat wird, immer noch in der Kältemischung stehend, mit festem Triäthyl-oxoniumborfluorid versetzt, solange noch ein Niederschlag ausfällt. Die ziegelrote Fällung wird 6—7 mal mit sehr gut gekühltem Alkohol gewaschen und die überstehende Flüssigkeit vorsichtig mit einem Saugstäbchen abgesaugt. Darauf verdrängt man, immer noch unter guter Kühlung, den Alkohol durch Aether und saugt letzteren im Vakuum ab. Auch in trockenem Zustand geht das Salz rasch unter Abspaltung von Aethyljodid und Aether in die rote Form über.

$$2\,[(C_2H_5)_3O]\,BiJ_4 = [(C_2H_5)_3O]\,Bi_2J_7 + C_2H_5J + (C_2H_5)_2O$$

Das Salz wurde daher sofort nach dem Absaugen mit Natronlauge zersetzt und das Verhältnis von Wismut zu Jod bestimmt.

x g Subst.: 37,7 ccm 0,1 n $AgNO_3$-Lsg. x g Subst.: 478,5 mg Jod
x g Subst.: 0,5516 g $BiCr(CNS)_6$ x g Subst.: 189,2 mg Wismut

Das Verhältnis von Wismut zu Jod wurde also wie 1 : 4,17 gefunden

Aehnliche Fällungen wurden auch mit Natriumwismutjodid aus den wässrigen Lösungen des Trimethyloxoniumborfluorids und des Aethyl-pentamethylenoxonium-borfluorids erhalten. Sie zeigen alle denselben Uebergang von der ziegelroten zur tiefroten Form.

Darstellung des Triäthyloxoniumquecksilberjodids.

$[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$

Aus wässrigen Lösungen des Triäthyloxoniumborfluorids fällt Natrium-quecksilberjodidlösung, ein gelblich-weisses Salz von der obigen Zusammensetzung aus. Die Verbindung ist äusserst schwer löslich und gestattet die Erkennung von löslichen Oxoniumsalzen auch noch in sehr verdünnter wässriger Lösung. Dies zeigt der folgende Versuch: In etwa 2 Liter Wasser werden 100 mg Triäthyloxoniumborfluorid gelöst und mit etwa 10 ccm einer Natriumquecksilberjodidlösung, die in 100 ccm 10 g Quecksilber enthält, versetzt. Das Quecksilberjodidsalz fällt sofort fein verteilt aus und ballt sich beim Umschütteln zu einem Niederschlag zusammen, der sich schnell zu Boden setzt. Im allgemeinen scheidet sich das Salz bei der Fällung in mikrokristalliner Form aus. Gelegentlich wurde es jedoch auch in Form grosser Plättchen erhalten, die sich zu treppenförmig abgestuften Würfeln zusammenlagern.

Ausbeute beinahe quantitativ. Das Salz ist unlöslich in Methylenchlorid, Nitrobenzol, Alkohol und Aether.

0,4613 g Subst.: 42,85 cmm 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lsg.
0,4613 g Subst.: 0,3046 g HgJ_2
$C_6H_{15}HgJ_3$ (684,6)
Ber.: C_2H_5J 22,8 HgJ_2 66,4 Gef.: C_2H_5J 22,2 HgJ_2 66,0

Beim Erwärmen beginnt sich das Salz bei 55° ohne zu schmelzen in Quecksilberjodid, Jodäthyl und Aethyläther zu spalten. Der gleiche Zerfall tritt auch schon bei Zimmertemperatur ein, sowohl im trocknen Zustand wie in wässriger Suspension. Dabei färbt sich das gelbe Salz rot unter Bildung von Quecksilberjodid. In Berührung mit dem Fällungsreagens löst sich dieses natürlich sofort wieder auf. Von der thermischen Zerlegung wurde bei der oben angegebenen Analyse Gebrauch gemacht.

Triäthyloxonium-quecksilberchlorid.

$[(C_2H_5)_3O]HgCl_3$

Dieses Salz wird durch Eintragen von Triäthyloxoniumborfluorid in eine Auflösung von Quecksilberchlorid in gesättigter Kochsalzlösung hergestellt. Es ist ein äusserst unbeständiges, weisses kristallinisches Salz. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen, kurz im Vakuum getrocknet und analysiert.

52,5 mg Subst.: 3,67 ccm $AgNO_3$-Lösung

$C_6H_{15}OHgCl_3$ (410)

Ber.: Cl 25,9 Gef.: Cl 24,8

Triäthyl-oxoniumpikrat.

$[(C_2H_5)_3O]OC_6H_2(NO_2)_3$

100 ccm einer gesättigten Pikrinsäurelösung werden mit 2n-NaOH genau neutralisiert und zu der so erhaltenen Lösung 5 g Triäthyloxoniumborfluorid auf einmal hinzugegeben. Das Triäthyl-oxoniumpikrat scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstab sofort in Form feiner gelber Nadeln aus. Es wird abgesogen und ohne zu Waschen getrocknet. Schmp. 58° u. Zers. Es ist löslich in Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd, unlöslich in Aether und Petroläther. Da eine Reinigung des Salzes durch Umkristallisieren nicht möglich war, wurde das Salz nach $^1/_2$stündigem Trocknen im Hochvakuum analysiert.

43.90 mg Subst.: 68,05 mg CO_2, 19,59 mg H_2O.
52,37 mg Subst.: 5,78 ccm Stickstoff (20°,756 mm)
54,85 mg Subst.: 26,45 ccm ,01n $Na_2S_2O_3$-Lsg.

$C_{12}H_{17}O_8N_3$ (331)

Ber.: C 43,5 H 5,1 N 12,7 C_2H_5 26,3
Gef.: C 42,3 H 5,0 N 12,7 C_2H_5 23,4

Bleibt das Pikrat längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so zersetzt es sich. Die gelben Nadeln zerfliessen bald zu gelben Oeltropfen, die sich mit dem Wasser nicht mischen. Dieselben verschwinden jedoch bald wieder und es scheidet sich ein Gemisch von Pikrinsäure und Pikrinsäureäthylester aus.

Umsetzung von Triäthyloxonium-borfluorid mit Reineckes Salz.

Beim Eintragen von festem Oxoniumsalz in eine wässerige Lösung von Reineckes Salz fällt sofort ein dunkelroter Niederschlag aus. Er ist in Essigester, Alkohol und Nitromethan löslich, unlöslich dagegen in Aether, Petroläther, Chloroform, Wasser, Methylenchlorid, Nitrobenzol, Dioxan und Anisol. Beim Erhitzen auf 95° färbt er sich dunkel und schmilzt bei 105° unter Entwicklung eines widerlichen Geruchs, der auch bei gewöhnlicher Temperatur auftrat. Die Analyse ergibt das Verhältnis von

$$NH_3 : Cr : C_2H_5 = 1{,}6 : 1{,}1 : 1$$

Durch Methylierung einer alkalischen Reinecke-Salzlösung mit Dimethylsulfat wurde die entsprechende Methylverbindung erhalten, die dem oben beschriebenen Produkt in allen Eigenschaften entsprach. Es ist daher trotz der unbefriedigenden Analysenergebnisse anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf das Reineckesalz der Aethylester der Reinecke-Säure entstanden ist.

Einwirkung von Dimethyl-äthyloxonium-borfluorid auf 3,5-Dinitrobenzoesäure.

2,6 g 3,5-Dinitrobenzoesäure werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und 2 g des obigen Oxoniumsalzes

unter Rühren langsam eingetragen, wobei die Lösung durch evtl. weitere Zugabe von Natronlauge alkalisch gehalten wird. Der sich abscheidende Dinitrobezoesäureester besass den Schmp. 92°. Durch dreimalige Kristallisation aus Alkohol wurde der Methylester rein erhalten. Schmp. 107°, während der Aethylester nicht rein abzutrennen war. Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses von Methyl- und Aethylester wurde ein Schmelzpunktsdiagramm aufgenommen.

Mischungsschmelzpunkte von Gemischen von 3,5-Dinitrobenzoesäure-methyl- und äthylester.

% Methylester:	10,3	20,3	28,4	40,3	50,5	55,0	60,5	70,5	80,0	90,0
Schmelzpunkt:	92	86	81	79	76	77	85	92	96	102

Der rohe Ester enthielt also 70% Methylester.

Thermische Spaltung von Oxoniumsalzen.

Zerlegung von Trimethyloxonium-borfluorid.

Zur Zersetzung dient ein Destillierkolben, dessen rechtwinklig abgebogenes Ansatzrohr mit einem gutsitzenden Gummistopfen in das erste Rohr eines Claisen-Kolbens eingepasst ist. Der Claisenkolben dient als Vorlage und wird mit Kältemischung gekühlt; er ist mit einer Tiefkühlvorlage verbunden, die in flüssiger Luft steht.

5 g reines Trimethyloxonium-borfluorid werden in der beschriebenen Apparatur mit leuchtender Flamme erhitzt. Die Zersetzung geht ohne Schmelzen vor sich. In kurzer Zeit ist das Salz verschwunden, ohne einen merklichen Rückstand zu hinterlassen. Das im Claisen-Kolben kondensierte Borfluoriddimethylätherat geht konstant bei 53°/16 mm über. Erhalten wurden 3,2 g = 83% d. Th. In der Tiefkühlvorlage finden sich 1,15 ccm Methylfluorid (gemessen bei —100°) das sind 52% d. Th. Der Schmp. des Methylfluorids wurde zu —105° gefunden.

Thermische Spaltung des Dimethyl-äthyl-oxonium-borfluorids.

11,3 g des obigen Oxoniumsalzes werden mit leuchtender Flamme destilliert, wobei die Zersetzungsprodukte teils in

einer mit Kältemischung, teils in einer durch Aether-Kohlensäure gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Die Zersetzung verläuft sehr glatt ohne wesentlichen Rückstand. Erhalten wurden 2 g Fluoride und 8 g Borfluoridätherate. Die Fluoride siedeten bei nochmaliger Destillation zwischen — 87° und —32°, bestehen also aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylfluorid (Siedep. —78° bezw. —32°). Die Borfluoridätherate besassen den Sdp. 49°—51° bei 12 mm Druck. Zur Bestimmung des Gehaltes an Dimethyläther- bezw. Methyläthyläther-borfluorid wurde von dem Gemisch eine Fluorbestimmung ausgeführt. Aus dem gefundenen Fluorgehalt von 46% berechnet sich ein Gehalt von 73% Methyl-äthyläther-borfluorid und 27% Dimethyläther-borfluorid; bei einem zweiten Versuch wurde auf die gleiche Weise der Gehalt an Methyl-äthyläther-borfluorid zu 80% ermittelt.

Die Borfluorid-ätherate wurden durch Eintropfen in 25 ccm 2n Natronlauge zerlegt, und das entweichende Aethergemisch nach dem Durchleiten durch ein Chlorkalziumrohr mit Aetherkohlensäure kondensiert. Bei der anschliessenden Destillation wurden erhalten: bis —16° 0,9 g (Sdp. des Dimethyläthers - 24°), während der Rest 0,9 g konstant bei +8° überging (Sdp. des Methyläthyläthers +10,8°).

Thermischer Zerfall des Triäthyl-oxonium-quecksilberjodids.

Die thermische Zerlegung des oben genannten Oxoniumsalzes führt zu Aether, Quecksilberjodid und Jodäthyl. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung der Zerfallsprodukte wurde in dem Kölbchen eines Vieböckschen Apparates zur Methoxylbestimmung frisch gefälltes, im Hochvakuum getrocknetes Oxoniumsalz eingewogen. Die Absorptionsgefässe wurden in der üblichen Weise beschickt. Dann erwärmt man langsam im CO_2-Strom. Bei etwa 55° beginnt sich das anfangs gelbe Salz bald rot zu färben. Man erwärmt langsam weiter, aber nicht höher als 70°,

um Verluste an Quecksilberjodid zu vermeiden. Nach einer Stunde ist der Versuch beendet.

In der oben beschriebenen Weise wurden 461,35 mg Substanz zersetzt.

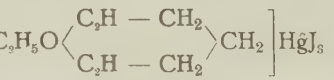
461,35 mg Subst.: 304,65 mg Quecksilberjodid
461,35 mg Subst.: 42,85 ccm 0,1n $Na_2S_2O_8$-Lsg.

Berechnet wurden für die eingewogene Menge 307 mg Quecksilberjodid und 105 mg Jodäthyl; gefunden wurden 304,6 mg Quecksilberjodid = 99,5% d. Th. und 102,5 mg Jodäthyl = 97,5% d. Th.

Zerlegung von Triäthyloxonium-quecksilberjodid in wässriger Suspension.

590 mg Triäthyloxonium-borfluorid werden in 59 ccm Wasser gelöst und sofort mit 11,8 ccm Natriumquecksilberjodidlösung versetzt. Der Ansatz wird so schnell als möglich auf die Schüttelmaschine gebracht und kräftig geschüttelt. Die Zeit bis zum Verschwinden des Niederschlags betrug 6 Stunden.

Zerlegung von Aethyl-pentamethylen-oxonium-quecksilberjodid in wässriger Suspension.



0,1597 g Aethyl-pentamethylen-oxonium-borfluorid werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 3 ccm des schon erwähnten Natriumquecksilberjodid-reagenses versetzt. Das ausgefällte Komplexsalz ist nach 36stündigem Schütteln auf der Maschine verschwunden.

Beständigkeit von Trimethyl-oxonium-quecksilberjodid in wässriger Suspension.

260 mg Trimethyloxonium-borfluorid werden in 32,5 g Wasser gelöst und mit 7 ccm Natriumquecksilberjodidreagens versetzt. Beim Umschütteln ist der entstehende Niederschlag in 20 Sekunden verschwunden.

Thermischer Zerfall des Triäthyloxonium-wismutjodids.

$[(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7$

In gleicher Weise wie beim Quecksilberjodidkomplex beschrieben ist, werden 432,5 mg des oben beschriebenen Salzes bei Wasserbadtemperatur zersetzt.

432,5 mg Subst.: 343,5 mg Wismutjodid
und 19,9 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lsg.

Berechnet wurde für die eingewogene Menge 362 mg Wismutjodid und 49,0 mg C_2H_5J; gefunden wurden bei obigem Versuch 95% d. Th. an Wismutjodid und 49 mg C_2H_5J.

Zerlegung des Triäthyloxonium-chlorostannats.

$[(C_2H_5)_4O]_2SnCl_6$

Das Oxoniumsalz wurde in einem Schiffchen, das sich in einer Trockenente befand, unter Durchleiten eines getrockneten Luftstromes auf 20° bezw. 45° erwärmt und der Gewichtsverlust nach bestimmten Zeiten festgestellt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle zusammengestellt.

Zerlegung bei Zimmertemperatur.

Zeit in h:	4	20	28	45	77	112	160	184	212
Gew. Verl. i. %:	1,7	4,4	6,7	10	14	19	22	23	25

Zerlegung bei 45°

Zeit in h:	0,3	1,0	2,0	2,5	4	5,0	7,0	10,0
Gew. Verl. i. %:	1,8	5,4	15	17,5	21,6	24	—	26

Hydrolytische Spaltung der Oxonium-borfluoride in wässeriger Lösung.

Hydrolyse von Triäthyl-oxoniumborfluorid.

11,3 g dieses Oxoniumsalzes wurden mit 50 ccm Wasser etwa 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung war nach dieser Zeit vollkommen klar. Dann wurde erwärmt und der Aether, der sich unter Trübung abschied,

überdestilliert. Es wurden 3,93 g vom Sdp. 37° erhalten = 89% d. Th. Mit steigender Temperatur ging auch der gebildete Alkohol über, dessen Menge titrimetrisch bestimmt wurde. Das Destillat (50 ccm: d = 0,9884/21°) wurde auf 500 ccm aufgefüllt. 2 ccm dieser Lösung verbrauchten 13,05 ccm 0,1n Permanganatlösung, das entspricht 2,76 g Aethylalkohol = 100% d. Th.

Bestimmung der Geschwindigkeit der Spaltung von Oxoniumborfluoriden in wässeriger Lösung.

Bestimmung der zahlenmässigen Aenderung der Leitfähigkeit in wässeriger Lösung.

Trimethyloxonium-borfluorid.

840 mg des obigen Salzes werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit abgewogen und sofort zu 105 ccm Wasser, die sich in einem Leitfähigkeitsgefäss befinden, gegeben. Nach kräftigem Umschütteln wird der Widerstand der Zelle in bestimmten Abständen bestimmt. Die Zersetzung des Salzes ist beendet, wenn konstanter Widerstand erreicht ist. Die Ergebnisse der Messung werden durch die beigefügte Tabelle und die Kurventafel auf S. 13 des theoretischen Teiles der Arbeit dargestellt.

Temperatur 20° Lösung 0,8%ig

Aequ. Wid.:	89,5	77.8	65,3	60,9	59,6	58,4	57,5	57,1 Ohm
Zeit i. Min.:	0,8	1	2	3	4	5	6	7

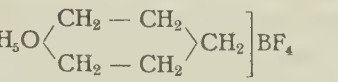
Triäthyloxonium-borfluorid.

Auf die gleiche Weise wie oben beschrieben werden 830 mg Triäthyloxonium-borfluorid in 83 ccm Wasser gelöst und die Leitfähigkeit der Lösung nach bestimmten Zeiten gemessen. Die gefundenen Werte sind in der beigefügten Tabelle aufgezeichnet. (Siehe a. Kurventafel auf S. 13.)

Temperatur 20° Lösung 1,0%ig

Aequ. Wid.:	180	153	145	103	77	67	63	60	58	57,5
Zeit in Min.:	0,5	2	4	10	20	30	40	50	60	70

Aethylpentamethylen-oxoniumborfluorid.



Angewandt wurden 115,9 mg in 10,9 ccm Wasser. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (s. a. Kurventafel auf S. 13).

Temperatur 20° Lösung 1,06 %ig

Aequ. Wid.:	218,5	167,2	129,3	74,4	65,7	62,9	61,4	60,0	58,0
Zeit in Min.:	0,2	10	20	80	120	140	160	190	250

Bestimmung der Beständigkeit mit Natrium-quecksilber- bezw. Natriumwismutjodid.

Trimethyloxonium-borfluorid.

Eine 0,8 %ige Lösung von Trimethyloxonium-borfluorid in Wasser von 20° wird in Abständen von 1 Minute mittels Natriumwismutjodidlösung qualitativ auf Vorhandensein von Oxoniumion geprüft. Eine quantitative Untersuchung war nicht möglich, da das ausfallende Wismutjodidsalz so zersetzlich ist, dass innerhalb der für das Trocknen und Wägen notwendigen Zeit keine Konstanz erreicht werden kann. Bei der qualitativen Prüfung ergibt sich folgendes Bild:

Temperatur 20° Lösung 0,8 %ig

Befund:	stark. Nds.	stark. Nds.	wenig	s. wenig	s. wenig	Spur	—
Zeit i. Min.:	1	2	3	4	5	7	8

Triäthyloxonium-borfluorid.

$[(C_2H_5)_3O]BF_4$

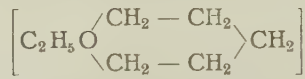
Mittels des Quecksilberjodidkomplexes, der für eine Wägung genügend Stabilität besitzt, konnte der Zerfall des oben genannten Oxoniumsalzes in wässeriger Lösung gut verfolgt werden. Angewandt wurde eine 1 %ige Lösung des Salzes Temp. 20°. In Abständen von 10 Minuten wurde ein Teil der Lösung abpipettiert und sofort mit Natriumquecksilberjodid-Lösung versetzt. Nach kurzem Umschütteln ballt sich der Niederschlag zusammen. Man filtriert durch einen Glassintertiegel, der mit Alkohol und Aether

gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das Wasser vertreibt man durch wenig eiskalten Alkohol, spült mit Aether nach und trocknet sofort genau 5 Minuten lang im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Die so gewonnenen Werte zeigt die Tabelle.

Temperatur 20° Lösung 1,0%ig.

Proc. unzers. Oxoniumsalz:	59,5	35,1	33,6	10,5	3,5	2,0	Spur	—
Zeit in Minuten:	0	10	20	50	60	70	80	90

Aethyl-pentamethylenoxonium-borfluorid.



Verwendet wurde eine 1,06%ige Lösung des Oxoniumsalzes. Die Temperatur war 20°.

Proc. unzers. Oxoniumsalz:	73	63	39	23	12	10	3,6	2,7	0,45	Spur	—
Zeit in Minuten:	0	6	30	40	60	80	90	120	150	240	250

Umsetzung von Oxoniumsalzen mit sauerstoff-stickstoff- und schwefelhaltigen Basen.

Umsetzung des Triäthyloxonium-borfluorids mit Diäthylsulfid.

Triäthylsulfonium-borfluorid.

20 g Oxoniumsalz (1 Mol.) werden mit 23,5 g Diäthylsulfid (2,4 Mol.) übergossen und das Gemisch 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird das überschüssige Diäthylsulfid zusammen mit dem entstandenen Aether abdestilliert. Zurück bleiben 21,5 g des oben erwähnten Salzes = 97% d. Th. Durch zweimaliges Auflösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Toluol wird das Produkt gereinigt. Es bildet farblose, Kristalle vom Schmelzpunkt 105,5°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Methylenchlorid und Chloroform, unlöslich in Aether, Nitrobenzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff.

0,2556 g Subst.: 1,2739 g PbClF

$C_6H_{15}SBF_4$ (206)

Ber.: F 36,9 Gef.: F 36,4

Umsetzung von Triäthyloxonium-borfluorid mit Diäthylsulfoxyd.

Darstellung des Diäthylsulfoxyds.

Bei der Darstellung des Diäthylsulfoxyds durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Diäthylsulfid in Eisessiglösung nach der Vorschrift von *R. Pummerer*[1]) gelingt es nicht ein essigsäurefreies Produkt zu erhalten. Zur Abtrennung des Eisessigs behandelt man das Produkt nach der Vorschrift von *Saytzeff*[2]) in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade mit Bariumkarbonat. Auf diese Weise erhält man ein Diäthylsulfoxyd vom Schmp. 13—14° und dem Sdp. 90° bei 15 mm Hg.

Pummerer gibt für sein vermutlich essigsäurehaltiges Produkt den Schmp, 5° — 6° an, während *R. Spitaler*[3]) für ein nach der Methode nach *Saytzeff* hergestelltes Präparat den Schmp. 15° findet. Aus 45 g Diäthylsulfid wurden 17,5 g reines Sulfoxyd erhalten, entsprechend 33,5% d, Th.

13,5 g Triäthyloxonium-borfluorid (1 Mol.) werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit 8,3 g Diäthylsulfoxyd (1,1 Mol.) übergossen. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und trennt sich in zwei Schichten. Die untere Schicht erstarrt nach dem Abkühlen im Eisschrank, die obere (5,0 ccm) liefert bei der Destillation 0,8 g Diäthyläther vom Sdp. 33° = 15,5% d. Th. Der kristallinische Rückstand wird auf porösen Tonplatten ausgestrichen und im Vakuum getrocknet. Das Diäthyl-oxäthyl-sulfoniumborfluorid

$$[(C_2H_5)_2S{\cdot}OC_2H_5]BF_4$$

ist nur kurze Zeit haltbar. An der Luft zerfliesst es sofort.

Bei der Fluorbestimmung mit Bleichlorid wird das Bleichlorofluorid nur langsam gefällt, ein Zeichen, dass ein Salz der Borfluorwasserstoffsäure und keine Borfluorid-Verbindung vorliegt.

0,1323 g Subst.: 0,621 g PbClF
Ber.: F 34,2 Gef.: F 34,1

1) *R. Pummerer*, B. **43**, 1407 (1910).
2) *Saytzeff*, A. **144**, 153 (1867).
3) *R. Spitaler*, Diss. Marburg 1925.

Umsetzung von Triäthyloxonium-chloroantimoniat mit Diäthylsulfoxyd.

Diäthyl-oxäthyl-sulfonium-chloroantimoniat.

$[(C_2H_5)_2S{\cdot}OC_2H_5]SbCl_6$

3,2 g Triäthyloxonium-chloroantimoniat werden mit 2 g Diäthylsulfoxyd versetzt. Die Reaktion setzt so stürmisch ein, dass gekühlt werden muss. Nach dem Erkalten wird der Aether im Vakuum abgesaugt. Erhalten 1,3 ccm = 65% d. Th.

Der kristallisierte Rückstand (8,08 g) ist löslich in Methylenchlorid und Aethylenchlorid, er ist unlöslich in Chloroform. Durch Lösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Chloroform bei —80° kann man die Substanz in Nadeln kristallisiert erhalten. Es gelang jedoch auch im Vakuum nicht, sie von Chloroform vollständig zu befreien. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung wurde bei 159° u. Zers. gefunden. Nach $^1/_2$ Stunde beginnt der Zerfall, der sich durch allmähliche Erweichung der Substanz bemerkbar macht. Auf eine Analyse musste daher verzichtet werden.

Umsetzung von Triäthyl-oxoniumsalzen mit Trimethylaminoxyd[1]).

Trimethyl-oxäthyl-ammonium-borfluorid.

5 g Oxoniumsalz werden in 2 ccm Methylenchlorid gelöst und zur Lösung von 2 g Trimethylaminoxyd in 10 ccm Methylenchlorid gegeben. Die Mischung erwärmt sich, sodass gekühlt werden muss. Sie trennt sich dabei in zwei Schichten, deren untere nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum zähflüssig geworden ist. Nach viermaligem Waschen mit Aethylchlorid wird die Substanz fest. Man presst auf Ton ab und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Sie ist sehr hygroskopisch und konnte nicht weiter gereinigt werden.

---

1) Das Trimethylaminoxyd wurde nach *Meisenheimer* A. 397, 286 (1913) hergestellt.

0,3025 g Subst.! 0,6537 g Nitron-BF_4
$C_5H_{14}NOBF_4$ (190,9)
Ber.: F 39,8 Gef.: F 41,1

Trimethyl-oxäthyl-ammonium-chloroantimoniat.

0,75 g Trimethylaminoxyd (1 Mol.) werden in 3 ccm Methylenchlorid gelöst und zu einer Lösung von 4,4 g Triäthyloxonium-chloroantimoniat in 15 ccm Methylenchlorid gegeben. Es erfolgt Reaktion unter Aufsieden des Lösungsmittels. Beim Abkühlen scheidet sich ein kristalliner Niederschlag aus, in dem zwei verschiedene Kristallformen zu erkennen sind. Sie konnten nicht getrennt werden. Die sofort angestellte Analyse ergab, dass das Trimethyl-oxäthyl-ammonium-chloroantimoniat

$$[(CH_3)_3N \cdot O\,C_2H_5]\,SbCl_6$$

neben der Antimonpentachloridverbindung des Trimethylaminoxyds vorliegt.

Zur Analyse wurde die ursprüngliche Substanz verwendet.

0,3588 g Subst.: 48,76 ccm 0,1 n $AgNO_3$-Lsg.
0,2602 g Subst.: 12,6 ccm 0,1 n Jodlsg.
$C_5H_{14}NOSbCl_6$ (438,6)
Ber.: Cl 48,5 Sb 27,2 Gef.: Cl 48,2 Sb 29,5

$C_3H_9NO\,SbCl_5$ (374,1)
Ber.: Cl 47,4 Sb 31,9

Einwirkung von Trimethyloxonium-borfluorid auf Benzonitril.

Trägt man Trimethyloxonium-borfluorid in überschüssiges Benzonitril ein und erwärmt gelinde, so entweicht ein Gas, offenbar ein Gemisch von Dimethyläther und Methylfluorid. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt in Nadeln aus der Lösung aus. Es ist an der Luft verhältnismässig beständig, durch Wasser wird es sofort zerlegt. Die sauer reagierende Lösung riecht nach Benzonitril.

0,1703 g Subst.: 0,7740 g PbClF
$C_6H_5CN \cdot BF_3$ (171)
Ber.: F 33,3 Gef.: F 33,0

Wie die Analyse zeigt, liegt die Borfluoridverbindung des Benzonitrils vor. In Uebereinstimmung damit fällt bei der Fluorbestimmung alles Fluor sofort als feinkristallines Bleichlorofluorid aus.

Die erhaltene Verbindung ist unlöslich in Aether, Methylenchlorid und Petroläther; löslich in der Kälte in Acetonitril und Nitrobenzol; beim Erwärmen ausserdem in Chloroform und Benzonitril.

Einwirkung von Trimethyloxonium-borfluorid auf Pyridin.

Die Reaktion wurde in einem Kölbchen ausgeführt, dessen seitlicher Ansatz mit einem Tropftrichter versehen war, und durch dessen Hals ein Rohr mit einem Chlorkalciumröhrchen zu einer Tiefkühlvorlage führte. Unter Kühlen mit Eiswasser wurden in diesem Kolben zu 3,9 g Trimethyloxonium-borfluorid 2,02 ccm Pyridin zutropfen lassen (molare Mengen). Unter Aufschäumen und starker Wärmeentwicklung entweicht Dimethyläther, der in der Vorlage durch Aether-Kohlensäure verdichtet wurde. Ausbeute 0,6 g = 50% d. Th. Der zuerst in dem Pyridin entstehende kristalline Bodensatz löst sich langsam, auch beim Kühlen mit Eis, auf.

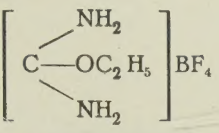
Da keine Fällung auftrat, wurde der gesamte Ansatz im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es bleibt eine weisse kristalline Masse zurück, die so ausserordentlich hygroskopisch ist, dass mit den gewöhnlichen Mitteln keine Analyse oder Konstantenbestimmung durchgeführt werden konnte. Es ist jedoch anzunehmen, in Analogie zu den Versuchen von *H. Meerwein*[1]), dass es sich um borfluorwasserstoffsaures N-Methyl-Pyridin handelt. Die Substanz ist ausserordentlich leicht löslich in Pyridin, im Gegensatz zur Aethylverbindung, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, Methyl- und Aethyl-oxoniumsalze leicht voneinander zu unterscheiden.

---

1) *H. Meerwein* a. a. O.

Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf Harnstoff.

Borfluorwasserstoffsaurer O-Aethyl-isoharnstoff.



4,63 g (1 Mol.) Triäthyloxoniumsalz werden mit 1,46 g Harnstoff (1 Mol.), der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet worden ist, versetzt. Die anfangs trockene Mischung reagiert bald miteinander unter Verflüssigung. Beim Stehen über Nacht haben sich zwei klare Schichten gebildet, deren obere aus Aethyläther besteht und im Vakuum in eine vorgelegte Tiefkühlvorlage abdestiliert wird. Erhalten wurden 1,3 ccm Aethyläther vom Sdp. 35° = 61% d.Th.

Der Rückstand bleibt auch beim Kühlen mit Aether-Kohlensäure glasig. Er wurde deshalb in wenig Wasser gelöst, mit viel festem Kaliumhydroxyd versetzt und viermal mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge werden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Aether auf dem Wasserbad verjagt. Der Rückstand siedet im Vakuum bei 94,5°/15 mm Hg. Beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt das Destillat zu einer kristallinen Masse vom Schmp. 38°. Es handelt sich also um O-Aethyl-isoharnstoff. Ausbeute bei obigem Ansatz 1,46 g = 46% d. Th.

Aus Kupfersulfatlösungen wird zuerst Kupferhydroxyd gefällt, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels blau auflöst. Das Kupferkomplexsalz kristallisiert beim Versetzen der wässerigen Lösung mit viel Alkohol und Aether, in blauen Nadeln.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, *Emanuel Pfeil*, am 14. Dezember 1912 in Biedenkopf an der Lahn. Nach dem Besuch der Volksschule meines Heimatortes trat ich in das dortige Reform-Realgymnasium ein, das ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Einige Zeit später erhielt ich eine Stellung als Volontär in der Höchster Fabrik der I. G. Farbenindustrie. Dort arbeitete ich bis zum 28. Februar 1933 im analytischen Laboratorium; Ostern 1933 begann ich in Marburg mit dem Studium der Chemie. Ich bestand im Januar 1935 das erste und am 24. Januar 1936 das zweite Verbandsexamen. In den folgenden 4 Semestern arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Professor *Meerwein* an der vorliegenden Arbeit. Das mündliche Examen bestand ich am 4. März 1938. Seit dieser Zeit bin ich als wissenschaftlicher Assistent am chemischen Institut der Universität Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: *Baars, Bersin, Crigee, Dittler, Grüneisen, Jäck, Kutscher, Meerwein, Nobel, Reiff, Strecker, Thiel, Tomascheck, Weigel.*

Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank, insbesondere bin ich meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. *H. Meerwein*

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für sein stetes Wohlwollen und seine Anteilnahme zu Dank verpflichtet.